FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

139. BAND

VIERTES HEFT

MIT 19 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1953

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 139 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 4

Originalabhandlungen.

Seite

Pohl, F. A., Methoden zur spektrochemischen Spurenanalyse. I. Zur Spurenanalyse von Wässern. Mit 3 Textabbildungen 241

Jantsch, G., und **F. Zemek,** Untersuchungen zur colorimetrischen Vanadiumbestimmung mittels o-Phenanthrolin. Mit 2 Textabbildungen 249

Böhme, H., und **H. Opfer,** Zur Identifizierung von Glykolen und Glykolderivaten. 255

Freytag, H., Neuer luminescenzanalytischer Nachweis von Ascorbinsäure und einigen Mercaptoverbindungen 263

Diemair, W., und **K. Boekhoff,** Künstliche Farbstoffe und Fermentreaktionen. 5. Mitteilung. Der Einfluß auf die Katalase. Mit 7 Textabbildungen . 267

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für Mikrochemie und Geochemie der Techn. Hochschule in Graz.

Methoden zur spektrochemischen Spurenanalyse.

I. Zur Spurenanalyse von Wässern.

Von

F. A. Pohl.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 4. Mai 1953.)

Die Kenntnis des Gehaltes eines Wassers an Spurenelementen ist für viele Wissensgebiete (Balneologie, Biochemie, Biologie, Geochemie usw.) von Interesse. Zahlreiche Arbeiten[1–11] beschäftigen sich mit der Spurenanalyse von Wässern, wobei die Isolierung bzw. Anreicherung der Spuren in der Regel durch Elektrolyse, Extraktion, Adsorption oder Destillation vorgenommen wird, während die Bestimmung meist colorimetrisch, photometrisch, spektralanalytisch oder polarographisch erfolgt.

Die colorimetrischen und spektrophotometrischen Verfahren sind in jenen Fällen, in denen die Aussage über das Vorhandensein nur eines oder ganz weniger Elemente ausreichend erscheint, einfach und rasch durchführbar. Bei gewissen Aufgaben, wie z. B. der Erforschung der katalytischen Wirkungen von Spurenmetallen, ist die Fragestellung jedoch komplexer Natur, denn eine katalytische Wirkung geht meist nicht spezifisch von einem Element aus. Daneben können Spuren vergiftend wirken, und eine Übersicht über die Möglichkeiten fördernder und hemmender Einflüsse von seiten der Spurenmetalle ist nur mit einer analytischen Methode zu gewinnen, die möglichst alle mitwirkenden Spurenpartner erfaßt.

In solchen Fällen wird man der Spektrographie oder Polarographie als Bestimmungsmethode den Vorzug geben und ein geeignetes Anreicherungsverfahren, das möglichst alle interessierenden Elemente erfaßt, vorschalten.

Im folgenden wird ein Verfahren beschrieben, das sich der Chloroformextraktion von Metallkomplexen mit mehreren organischen Reagenzien zur Anreicherung und der Emissions-Spektralanalyse im Ultraviolett zur quantitativen Bestimmung bedient.

Die Extraktion mit gemischten organischen Reagenzien.

Das Ausschütteln von komplexgebundenen Metall-Ionenspuren mit organischen Solventien ist bekanntlich eine vorteilhafte Methode zur Trennung dieser Spuren von großen Mengen von Fremdstoffen. Die

Trennung kann durch Wiederholung der Extraktion so vollständig als erwünscht vorgenommen werden.

Dies ist jedoch in vielen Fällen, besonders wenn mehrere Elemente extrahiert werden, mit einem wesentlichen Zeitaufwand verbunden, zumal sich das Verteilungsgleichgewicht bei gewissen Metallkomplexen (z. B. Kupferdithizonat) erst nach einigen Minuten des Schüttelns einstellt und manche Komplexe nur geringe Löslichkeit im organischen Solvens zeigen.

Weiter ist zu bemerken, daß organische Reagenzien zwar in der Regel selektiv sind und unter bestimmten Reaktionsbedingungen mit einer mehr oder weniger großen Reihe von Metall-Ionen reagieren, daß aber trotzdem die Anreicherung aller interessierenden Elemente mit einem Reagens nicht immer durchführbar ist. Mit Dithizon und Oxychinolin in aufeinanderfolgender Verwendung gelang es uns zwar, eine größere Zahl vorhandener Spurenmetalle zu extrahieren[12], doch wird hierdurch der Zeitbedarf weiterhin vergrößert.

Wir bemühten uns daher, diese unbefriedigende Tatsache zu überwinden. Der Effekt der Ausschüttelung eines Metall-Ions als organometallischen Komplexes mit einem organischen Solvens hängt von der Komplexstabilität und der Löslichkeit des Komplexes ab und wird durch die beiden Zahlengrößen

$$\text{Komplexkonstante } K_c = \frac{[\text{Komplex}]}{[\text{Komponente I}] \times [\text{Komponente II}]}$$

und Verteilungskoeffizient bzw. Extraktionskoeffizient*

charakterisiert. Je günstiger die Komplexbildungskonstante und der Extraktionskoeffizient sind, um so schneller und vollständiger erfolgt die Extraktion. Umgekehrt kann trotz hoher Komplexkonstante die Extraktion infolge eines ungünstigen Extraktionskoeffizienten sehr langsam und unvollständig sein, im ungünstigsten Falle Null, wenn der Komplex im organischen Solvens praktisch vollständig unlöslich ist.

Diese beiden Zahlengrößen sind für *ein* Element mit verschiedenen organischen Reagenzien selbstverständlich je nach Natur der letzteren unterschiedlich, desgleichen sind diese „Konstanten" für die Komplexe eines Reagenses mit *verschiedenen* Elementen verschieden groß. Dieser Umstand kann nun bei geeigneter Reagenskombination zur Beschleunigung der Extraktion angewendet werden.

Wendet man nämlich zur Extraktion eine Mischung von mehreren geeigneten, selektiven organischen Reagenzien an, so erfolgt bei der üblichen Technik der mehrfachen Ausschüttelung mit kleinen Portionen von Reagens die Extraktion der Spurenmetalle mit den einzelnen Reagenzien auf Grund des Massenwirkungsgesetzes im Wettbewerb zu-

* Näheres siehe bei E. B. Sandell[13].

gunsten einer rascheren Anreicherung in der organischen Phase (in der Regel Chloroform). Für jedes Metall-Ion beschleunigt jenes organische Reagens, mit welchem sein Komplex den günstigeren Extraktionskoeffizienten hat, die Anreicherung. Selbstverständlich dürfen die verwendeten Reagenzien in der Mischung miteinander keine Reaktion unter Veränderung ihrer komplexaktiven Gruppen eingehen. Weiter dürfen sie mit keinem Metall-Ion, das angereichert werden soll, einen im Solvens unlöslichen Komplex bilden.

So gelingt es durch geeignete Reagenskombination, Einstellung bestimmter p_H-Werte, Änderung der Wertigkeit der Metall-Ionen und Verwendung von Maskierungsmitteln, die Selektivität der Extraktion innerhalb weiter Grenzen zu variieren und den verschiedensten spurenanalytischen Problemen anzugleichen. Über einige Verfahren dieser Art wird in Kürze berichtet werden.

Die Anreicherung der Spurenmetalle in Wässern.

Für die Spurenanalyse von Wässern fanden wir die Kombination von Diäthyldithiocarbamat, o-Oxychinolin und Dithizon als geeignet, mit

Tabelle 1. *Die Chloroformextraktion mit Diäthyldithiocarbamat.*

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	A
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	X
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fa	Ra	Ac	Th	Pa	U												

Tabelle 2. *Die Chloroformextraktion mit o-Oxychinolin.*

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	A
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	X
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fa	Ra	Ac	Th	Pa	U												

Tabelle 3. *Die Chloroformextraktion mit Diphenylthiocarbazon.*

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	A
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	X
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fa	Ra	Ac	Th	Pa	U												

welchen auch bei Vorhandensein vieler Spurenelemente der Vorgang der Anreicherung in 1—2 Std beendet ist.

Diese Reagenzien extrahieren die in den vorstehenden Tab. 1—3 eingerahmten Elemente.

Demnach ist mit diesen drei Reagenzien die Anreicherung nachstehender Elemente möglich:

Ag, Al, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, Hg, In, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Seltene Erden, Sb, Sc, Sn, Th, Ti, Tl, U, V, Y, Zn und Zr.

Die Ausführung der Anreicherung.

Reagenzien: Diäthyldithiocarbamat: 5%ige wäßrige Lösung; o-Oxychinolin: 0,1%ig in Chloroform; Dithizon: 0,01%ig in Chloroform; Ammoniumtartrat: 10%ige wäßrige Lösung; Salzsäure: 6 n (1 : 1); Ammoniak: 6 n (2 : 3); Merck-Spezial-Indicatorpapier mit p_H-Stufen von 0,3 p_H.

Zur Untersuchung genügt in fast allen Fällen 1 Liter Wasser, wobei von den meisten Elementen noch 0,5—1 μg/l erfaßt wird. Die Wasserprobe muß vollkommen klar sein. Eventuell vorhandenen Bodensatz (von ausgefallenen Erdalkalicarbonaten oder Metallhydroxyden) bringt man mit Salzsäure in Lösung und spült quantitativ aus der Transportflasche in einen Schütteltrichter geeigneter Größe (bei 1 Liter Wasserprobe 1,5 Liter).

Nun stellt man den p_H-Wert durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure bzw. Ammoniak auf etwa p_H 3 (Tüpfeln auf Indicatorpapier) ein und versetzt mit 2 ml Carbamatreagenslösung. Nach kurzem (10 sec) Schütteln setzt man etwa 15 ml Oxinlösung zu und schüttelt nun kräftig 1 min lang (etwa 150 Schüttelschläge). Nach der Phasentrennung wird die Chloroformphase abgelassen und der gleiche Vorgang nach abermaligem Carbamat- und Oxinzusatz wiederholt (etwa 3 mal), bis die Chloroformphase nach dem Schütteln nahezu farblos erscheint. Eine geringe Gelbfärbung, welche nach neuerlichem Wiederholen des Extraktionsvorganges in der gleichen Weise erscheint, rührt vom Oxin her, welches in Chloroform zwar farblos löslich ist, sich aber nach Berührung mit Wasser in eine schwachgelb gefärbte Form umlagert.

Nun wird die Lösung im Schütteltrichter durch Zutropfen von Ammoniak auf p_H 5 gebracht und in der gleichen Weise mit den beiden Reagenzien bis zur Farblosigkeit der Chloroformschicht ausgeschüttelt. Sämtliche Fraktionen der einzelnen Extraktionen werden in einem geeigneten Destillierkolben gesammelt zum späteren Abdestillieren des Chloroforms.

Nach Zusatz von 10 ml Ammoniumtartratlösung (bei sehr mineralreichen Wässern erhöht sich diese Menge nach Bedarf, um Hydroxydfällungen bei höheren p_H-Werten zu vermeiden) schüttelt man mit 2 ml Carbamatlösung, 15 ml Oxinlösung und 5 ml Dithizonlösung bei p_H 7 aus, bis die Chloroformphase grün bleibt. Dies ist meist bereits beim ersten oder zweiten Ausschütteln der Fall. Den gleichen Vorgang wiederholt man dann bei p_H 9—9,5, wo meist mit einer einzigen Extraktion die Anreicherung beendet ist.

Die Vorbereitung der Chloroformextrakte für die Spektralanalyse.

Die vereinigten Chloroformextrakte werden nach dem Abdestillieren von Chloroform in eine Quarzschale übergeführt und mit einem Bezugselement für die spektralanalytische Bestimmung versehen. Wir setzen 20 μl einer 0,1%igen Be^{++}-

Lösung, welche 10% Kaliumnitrat als spektrographischen Puffer enthält, mit der Membranbürette nach GORBACH[14] zu.

Bei geringem Gehalt an Spuren werden die Metallkomplexe mit 2 ml Perchlorsäure verascht. Bei größeren Mengen (dies ist beim Extrahieren erkennbar) ist es vorteilhafter, bei 350° C im Muffelofen unter Zusatz eines Tropfens konz. Salpetersäure zu veraschen. Ein Verlust an Spurenmetallen (Quecksilber ausgenommen) ist hierbei nicht zu befürchten.

Der Rückstand in der Quarzschale wird nach dem vollständigen Mineralisieren in einem Tropfen 6 n Salzsäure gelöst und mit einer 0,2 ml-Nullpunktspipette, die mit der Membranpumpe der GORBACH-Bürette versehen ist (Abb. 1), unter wiederholtem Nachwaschen mit schwach salzsaurem Wasser aus einer Mikrospritzflasche und Aufsaugen nach jedem Spülen auf 0,2 ml aufgefüllt und in ein Schliffspitzröhrchen (möglichst aus Quarz) ausgeblasen. Diese Lösung enthält nun neben den Spuren genau 0,01% Be^{++}-Ionen als Bezugselement. Sie dient zur Spektralanalyse auf Kohleelektroden im Hochspannungsfunken nach FEUSSNER.

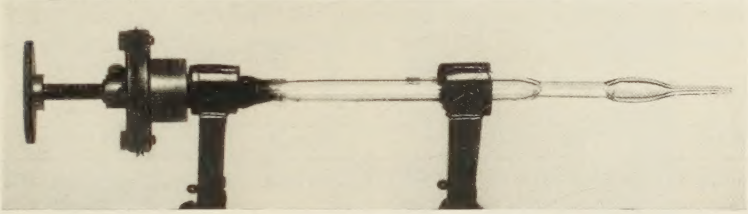


Abb. 1. Nullpunktspipette mit Saugvorrichtung zum Auffüllen des Spurenkonzentrates auf 0,2 ml.

Falls es erwünscht ist, kann die Anreicherung auf 0,5 ml oder umgekehrt auf 0,1 ml mit entsprechenden Nullpunktspipetten und Zusatz von 50 bzw. 10 μl Bezugslösung (Endkonzentration stets 0,01% Be^{++}) vor der Veraschung der Komplexe vorgenommen werden.

Für die Spektralanalyse genügt meist ein Apparat geringer Dispersion. Die Dispersion des Spektrographen für Chemiker von Zeiss, mit welchem die nachstehenden Aufnahmen gemacht wurden, ist in nahezu allen Fällen ausreichend. Nur bei eisenreichen Wässern ist größere Dispersion oder mikrochemische Eisenabtrennung in der Lösung der angereicherten Spuren notwendig.

Die einfachste Eisentrennung ist das Ausäthern. Hierzu verdampft man die Lösung des Spurenkonzentrates im Quarzspitzröhrchen zur Trockne, fügt hierauf genau 3 Tropfen konz. Salzsäure, 0,5 ml 6 n Salzsäure und 1 Tropfen 30%ige Wasserstoffperoxydlösung zu und kühlt kurz mit fließendem Wasser. Hierauf extrahiert man 2—3mal mit je 1 ml Äthyläther, indem man nach dem Ätherzusatz das Spitzröhrchen verschließt und ½ min lang schüttelt. Nach der Trennung der Phasen zieht man die Ätherschicht mit Hilfe einer Capillare und Saugglocke fast vollständig ab und wiederholt den Vorgang der Extraktion.

Neben Eisen(III) werden As, Au, Mo, Sb, Sn und Tl ganz oder teilweise extrahiert. Legt man auch auf die Erfassung dieser Elemente Wert, so kann Eisen nach dem Rückschütteln der Ätherphase mit Wasser in einem kleinen Schütteltrichter, Zusatz von Hydroxylamin oder einem anderen Reduktionsmittel mit Isonitrosoacetophenon bei p_H 7—8 (0,1%ige Reagenslösung in Chloroform) als blauer Komplex extrahiert werden.

Die salzsaure Phase im Schliffspitzröhrchen wird nun wieder zur Trockne verdampft und nach dem Lösen in 0,2 ml verdünnter Salzsäure der Spektralanalyse unterzogen.

Die spektralanalytische Bestimmung.

Für die Spektralaufnahme werden mit Hilfe einer Capillarpipette je 20 μl für eine Aufnahme auf vorerhitzte Kohleelektroden gebracht und hierauf abgefunkt. Wir verwenden Ilford ordinary plates, Agfa Nr. 1 Entwicklerrezept und zur photometrischen Auswertung ein Registrierphotometer von Kipp und Zonen. Zur Berechnung der Schwärzung dient uns die transformierte Schwärzungskurve nach Seidel[15, 16]

$$W = \log\left(\frac{A_\circ}{A} - 1\right).$$

$A_\circ$ = Ausschlag der ungeschwärzten Platte
A = Ausschlag der Spektrallinie.

Auf diese Weise umfaßt der Arbeitsbereich mehrere Zehnerpotenzen der Konzentration. Die Eichkurven werden durch Auftragen von Schwärzungsdifferenzen ΔW der Linien bekannter Konzentrationen (zwischen 0,001 und 1%) der zu bestimmenden Elemente (Z) und Berylliumlinien (G) gegen die Logarithmen der dazugehörigen Konzentrationen festgelegt. $\Delta W = W_G - W_Z$.

In der folgenden Tabelle sind Linienpaare für die Spurenanalyse einiger Elemente angeführt, die auch mit geringer Dispersion des Spektrographen möglichst frei von störenden Koincidenzen sind (mit der erwähnten Einschränkung für Eisen).

Tabelle 4.

Metall	G	Z	Metall	G	Z
Aluminium . .	Be 3130,4	Al 3082,2	Molybdän .	Be 2650,9	Mo 2672,8
	Be 3130,4	Al 3092,7		Be 2650,9	Mo 2816,1
				Be 3130,4	Mo 2848,2
Kobalt	Be 2348,6	Co 2363,8	Nickel . .	Be 2348,6	Ni 2416,1
	Be 2348,6	Co 2388,9		Be 2348,6	Ni 2437,9
	Be 2650,9	Co 2580,9		Be 3130,4	Ni 3002,5
Kupfer . . .	Be 2348,6	Cu 2369,9	Blei . . .	Be 2650,9	Pb 2613,7
	Be 3130,4	Cu 3247,5		Be 2650,9	Pb 2833,1
	Be 3130,4	Cu 3274,0	Vanadium .	Be 2650,9	V 2526,2
Eisen	Be 2348,6	Fe 2382,0		Be 2650,9	V 2683,1
	Be 2348,6	Fe 2395,6		Be 3130,4	V 2924,0
				Be 3130,4	V 3102,3
Mangan . . .	Be 2650,9	Mn 2576,1	Zink . . .	Be 2650,9	Zn 2558,0
	Be 2650,9	Mn 2593,7		Be 3130,4	Zn 3303,0
	Be 3130,4	Mn 2949,2		Be 3321,1	Zn 3345,5

Auf die Verwendung von Beryllium als Bezugselement für eine große Reihe von Metallen sei hier noch mit einigen Worten eingegangen.

Ein Bezugselement ist richtig gewählt, wenn es sich bei der Anregung wie das Analysenelement verhält (vgl. Pfeilsticker[17]). Diese Bedingung ist von mehreren Faktoren und Eigenschaften des Elementpaares abhängig. Die Flüchtigkeit der beiden Elemente soll möglichst übereinstimmen. Diese ist abhängig vom Siedepunkt der vorliegenden Verbindungsform des Elementes, die wieder durch Vorgänge wie Oxydation, Reduktion verändert werden kann. Die Bezugslinie soll gegen die Analysenlinie unveränderlich sein. Bei der Verschiedenheit der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente ist es nicht

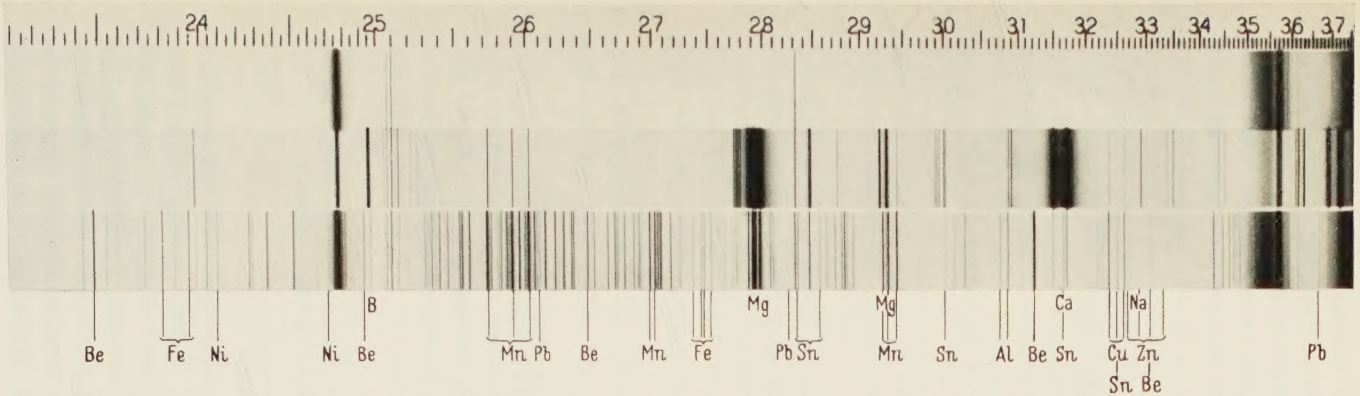


Abb. 2. Spektrogramme eines Mineralwassers. Reihenfolge der Aufnahmen: Wellenlängenskala, Kohlespektrum, Trockenrückstand der Wasserprobe, Spurenmetalle nach 5000facher Anreicherung.

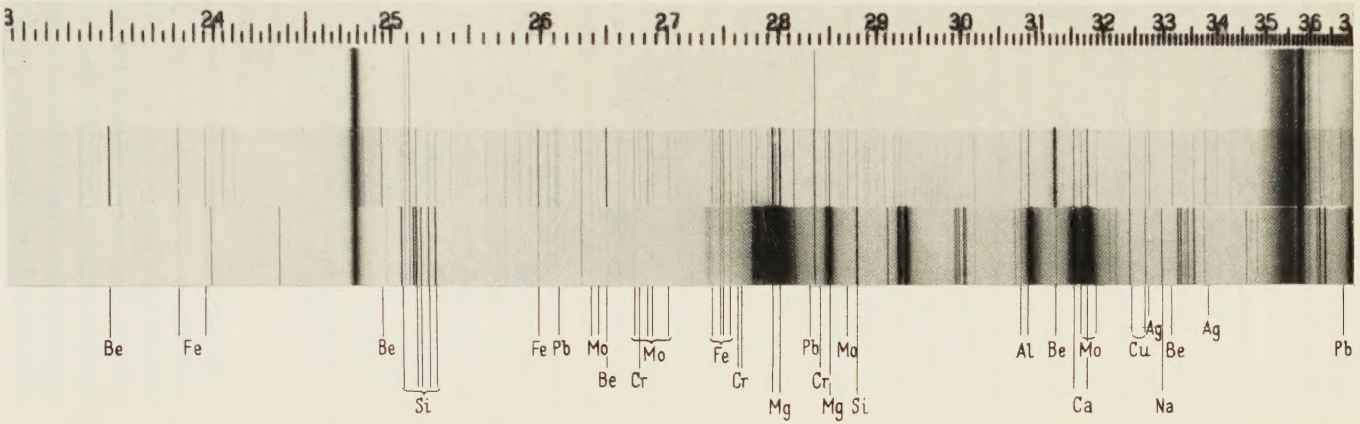


Abb. 3. Spektrogramme eines mineralarmen Wassers (Ursprungsgestein Dolomit). Reihenfolge der Aufnahmen: Wellenlängenskala, Kohlespektrum, Spurenmetalle nach 10000facher Anreicherung, Trockenrückstand des Wassers.

leicht, ein Bezugselement zu finden, das mit *mehreren* Analysenelementen Übereinstimmung in den geforderten Eigenschaften zeigt.

Es wäre also beim Vorliegen einer größeren Reihe von Analysenelementen notwendig, *mehrere* Bezugselemente auszuwählen. Diese Elemente dürften aber nicht bei der angewandten extraktiven Anreicherung erfaßt werden, da sonst ihr Vorhandensein im Probenmaterial die Menge des Bezugselementes vergrößern und zu erheblichen Fehlern führen könnte. Bei Verwendung kleiner Spektralapparate würde das Vorhandensein zusätzlicher Bezugselemente und der damit verbundenen Vermehrung von Spektrallinien zu einer vermehrten Störung durch Koincidenzen führen. Andererseits sind die Elemente, die sich chemisch soweit von den Analysenelementen unterscheiden, daß sie bei der Anreicherung nicht erfaßt werden, meist auch spektralanalytisch (physikalisch) nicht ähnlich genug.

Es bleibt mit Rücksicht auf diese Punkte bei einem Problem wie dem vorliegenden die Auswahl des geeignetsten nicht extrahierbaren Elementes als Bezugselement.

Als solches hat sich Beryllium mit großem Abstand vor anderen erwiesen. Sein Siedepunkt von 2967° C liegt den Siedepunkten von Co, Ni, Fe, Cu, Mo, Ti und V sehr nahe, welche als Bioelemente besonders in Frage kommen. Die Berylliumlinien verteilen sich auf das gesamte UV-Gebiet ziemlich gleichmäßig, so daß in jedem Bereich eine Bezugslinie in der Nähe ist (vgl. Abb. 2 und 3).

Bei den beschriebenen Bedingungen beträgt die Genauigkeit der Bestimmung für die meisten Elemente $\pm$ 10—20%, was bei Spurenanalysen zufriedenstellend ist.

Besondere Aufmerksamkeit ist wie bei allen Spurenanalysen auf peinlichste Sauberkeit der Arbeitsgeräte, Reinheit der Reagenzien und Lösungsmittel zu richten. Nach unseren Erfahrungen ist die Einschleppungsgefahr weit größer als die Gefahr von Verlusten an Spuren. Fehlerquellen sind wiederholt beschrieben worden[9, 12, 6, 18], so daß hier auf Einzelheiten verzichtet werden kann.

Zuletzt sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. G. Jantsch und Herrn Prof. Dr. G. Gorbach für die außerordentliche Förderung meiner Arbeit zu danken.

Zusammenfassung.

Es wird ein neues Verfahren zur Spurenanalyse von Wässern mit extraktiver Anreicherung einer größeren Reihe von Spurenmetallen mittels gemischter organischer Reagenzien (Diäthyldithiocarbamat, o-Oxychinolin und Dithizon) und anschließender Spektralanalyse des Spurenkonzentrates beschrieben. Die Dispersion eines kleinen Spektralapparates (Spektrograph für Chemiker von Zeiss) genügt. Die Extraktion mit gemischten Reagenzien verkürzt die Anreicherungsoperation auf

maximal 2 Std, die Spurenanalyse ist in 1 Tag durchführbar. Zur Bestimmung der Spuren von 0,5—1 μg Liter aufwärts genügt 1 Liter Wasserprobe. Grundsätzliches über extraktive Anreicherung mit gemischten Reagenzien und die Verwendung *eines* Bezugselementes für eine Reihe von Analysenelementen wird dargelegt.

Literatur.

[1] Schoorl, N.: diese Z. **88**, 325 (1932). — [2] Schleicher, A.: diese Z. **101**, 241 (1935). — [3] Schleicher, A.: diese Z. **101**, 321 (1935). — [4] Schleicher, A.: diese Z. **108**, 241 (1937). — [5] Fresenius, L.: diese Z. **86**, 182 (1931). — [6] Heller, K., G. Kuhla u. F. Machek: Mikrochemie **18**, 193 (1935); vgl. diese Z. **109**, 232 (1937). — [7] Heller, K., G. Kuhla u. F. Machek: Mikrochemie **23**, 78 (1937/38); vgl. diese Z. **120**, 354 (1940). — [8] Strohecker, R., H. Riffart u. J. Haberstock: Z. Unters. Lebensmittel **74**, 155 (1937); vgl. diese Z. **116**, 155 (1939). — [9] Abrahamczik, E.: Mikrochemie **25**, 228 (1938); vgl. diese Z. **124**, 66 (1942). — [10] Hoffmann, J.: Chemiker-Ztg. **66**, 181 (1942). — [11] Picotti, M., u. K. Baldassi: Mikrochemie **30**, 77 (1943). — [12] Gorbach, G., u. F. A. Pohl: Mikrochemie **38**, 258, 328 (1951); vgl. diese Z. **137**, 356 (1952/53). — [13] Sandell, E. B.: Anal. chim. Acta **4**, 504 (1950). — [14] Gorbach, G.: Mikrochemie **31**, 109 (1944). — [15] Kaiser, H.: Spectrochim. Acta **3**, 159 (1948). — [16] Gorbach, G., u. F. A. Pohl: Mikrochemie **38**, 335 (1951); vgl. diese Z. **138**, 46 (1953). — [17] Pfeilsticker, K.: Tagung des Zentralausschusses für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Köln, am 28./29. 9. 1951. — [18] Hecht, F., u. J. Donau: „Anorgan. Mikrogewichtsanalyse", S. 42 f. Wien, Springer 1940.

Priv.-Doz. Dr.-Ing. Franz A. Pohl,
Technische Hochschule Graz, Institut für Mikrochemie, Schlögelgasse 9.

Aus dem Institut für anorganisch-chemische Technologie
und analytische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Untersuchungen zur colorimetrischen Vanadiumbestimmung mittels o-Phenanthrolin.

Von
G. Jantsch und F. Zemek.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 8. Mai 1953.)

Die von F. Ephraim[1] zum colorimetrischen Nachweis von Vanadium verwendete Reaktion: $V^{4+} + Fe^{3+} \rightleftharpoons V^{5+} + Fe^{2+}$, welche in alkalischem Medium von links nach rechts verläuft, und wobei das dem Vanadium äquivalent gebildete Eisen(II)-Ion mittels Dimethylglyoxim bestimmt wird, gestattet es zwar, Vanadium in einer Konzentration von 1:400000 zu erkennen, eignet sich aber infolge der Sauerstoffempfindlichkeit des Eisen(II)-dimethylglyoximkomplexes nicht zur quantitativen Bestim-

mung von Vanadium. Ein Überschichten der Lösung mit Ligroin zur Verhinderung der Oxydation durch den Luftsauerstoff führt zu in der Colorimetrie nicht verwendbaren Zuständen, z. B. Tröpfchenbildung, Inkonstanz der Extinktion der Lösung usw.

Wir haben daher versucht, das Dimethylglyoxim durch o-Phenanthrolin zu ersetzen, welches mit Eisen(II)-Ion eine spezifische, durch die Einwirkung von Luftsauerstoff nicht zerstörbare Rotfärbung gibt. Die durchgeführten Blindproben mit diesem Reagens in der gleichen Konzentration ergaben, daß sich rein qualitativ das Dimethylglyoxim durch o-Phenanthrolin ersetzen läßt.

Um das in den meisten Fällen 5wertig vorliegende Vanadium zum 4wertigen zu reduzieren, ohne daß dabei andere eventuell vorhandene reduzierbare Bestandteile mitreduziert werden, verwendeten wir die durch E. Campagne[2] modifizierte Methode von R. Bunsen u. Mohr[3], wobei die Vanadium(V)-Ionen enthaltende Lösung mit einem Überschuß an konzentrierter Salzsäure versetzt und auf eine kleines Volumen eingedampft wird. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt.

Eine nach dieser Methode reduzierte Vanadium(V)-salzlösung, in welcher die Salzsäure durch Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt worden war, ergab bei anschließender Titration mit Kaliumpermanganatlösung im Mittel $1{,}029_8$ g/l Vanadium bei einem tatsächlichen Vanadiumgehalt von $1{,}029_5$ g/l. Die auf diese Weise dargestellte Vanadium(IV)-salzlösung wurde stark verdünnt, so daß 1 ml derselben 0,02 mg Vanadium enthielt.

Bei der Zugabe von saurer Eisen(III)-chloridlösung zeigten die mit dem lichtelektrischen Colorimeter nach Dr. B. Lange gemessenen Extinktionswerte starke Schwankungen infolge der in der Eisenchloridlösung enthaltenen Eisen(II)-Ionen. Wir versuchten daher an Stelle der sauren Lösung eine ammoniakalische Aufschlämmung von Eisen(III)-hydroxyd zuzusetzen.

Die Messungen wurden durchgeführt, indem man 10 ml reduzierte Vanadiumlösung (1 ml = 0,02 mg Vanadium) mit 1 ml o-Phenanthrolinreagens und 1 ml ammoniakalischer Eisen(III)-chloridlösung versetzte, die Lösung durch Zugabe von Ammoniak gegen Kongorot neutralisierte und auf 100 ml auffüllte. Colorimetriert wurde bei 10 mm Schichtdicke unter Verwendung des Blaugrün-Filters BG 7, das sich in den Vorversuchen als am günstigsten erwiesen hatte. Die erhaltenen Extinktionswerte bei diesen Versuchen schwankten infolge der sich bei der Neutralisation bildenden basischen Eisensalze, welche stark gelb gefärbt sind, zwischen 580 und 710.

Bei weiteren Versuchen setzten wir Ammoniak bis zum Auftreten einer leichten Trübung zu, wodurch die Oxydation von Vanadium(IV) zu Vanadium(V) vollständig verläuft, und danach noch 1 ml konzentrierte Phosphorsäure. Durch Schütteln der Lösung verschwindet die von den ausfallenden Eisensalzen herrührende Trübung, und die Lösung

wird klar. Gleichzeitig wird die von Eisen(III) hervorgerufene gelbe Farbe maskiert. Eine Zusammenstellung der erhaltenen Extinktionen ist aus der folgenden Tab. 1 ersichtlich.

Tabelle 1.

ml Probe	Extinktionen bei 3 Versuchen		
2	0,077	0,076	0,077
3	0,130	0,131	0,130
5	0,202	0,202	0,202

Die gemessenen Werte liegen innerhalb der Fehlergrenzen des LANGE-Colorimeters. Die Stärke der Extinktionen bleibt 40 min konstant und beginnt dann langsam abzusinken.

Die Reaktion eignet sich daher zur quantitativen Vanadiumbestimmung und wird im weiteren nur kurz „o-Phenanthrolinreaktion" bezeichnet.

Zur Bestimmung der Eichkurve für die o-Phenanthrolinreaktion wurde eine entsprechende Menge der Stammlösung (1,029$_5$ g l Vanadium) nach dem Verfahren CAMPAGNE[2] mit Salzsäure reduziert und auf 500 ml aufgefüllt, so daß diese so vorbereitete Lösung 0,01 mg ml Vanadium enthielt. Steigende Mengen dieser Lösung wurden jeweils auf 100 ml aufgefüllt und darauf wurde die jeder Konzentration entsprechende Extinktion im lichtelektrischen Colorimeter gemessen. Für jede Konzentration wurden 3 Messungen durchgeführt und mit dem Mittelwert in Abhängigkeit von der Konzentration mg ml die Eichkurven für Schichtdicken von 10 und 30 mm gezeichnet. Aus den nachstehenden Tab. (S. 252) ergibt sich der praktische Meßbereich innerhalb eines Konzentrationsbereiches von 1:10, d. h. die obere Meßgrenze liegt bei der 10fachen Vanadiumkonzentration der unteren Meßgrenze.

Für eine Schichtdicke von 10 mm liegt der Meßbereich zwischen $0{,}3.10^{-3}$ und $3{,}0.10^{-3}$ mg/ml Vanadium, für 30 mm Schichtdicke erstreckt er sich von $0{,}12.10^{-3}$ bis $1{,}2.10^{-3}$ mg/ml Vanadium.

Da Vanadiumbestimmungen vornehmlich in Eisen und Stählen durchgeführt werden, untersuchten wir den Einfluß der gleichzeitigen Anwesenheit von Eisen auf die Vanadiumbestimmung mit o-Phenanthrolin.

Bei der Reduktion von Vanadium(V) zu Vanadium(IV) tritt durch Abdampfen der Lösung mit Salzsäure eine geringe Reduktion des 3wertigen Eisens zu 2wertigem ein. Diese täuscht einen höheren Vanadiumgehalt vor. Bei einem Verhältnis von V:Fe 10:1 bewegt sich der Fehler zwischen -6% und 12%, er stieg bei einem Verhältnis von 1:100 bis auf $+100\%$ an.

Um den störenden Einfluß des bei der Reduktion mit Salzsäure entstehenden Eisen(II)-Ions auf die o-Phenanthrolinreaktion auszuschalten, setzten wir, entsprechend der von A. EDER[1] zur Titration von Vanadium neben Eisen angegebenen Vorschrift, Ammoniumpersulfat zu, welches wohl das Eisen, nicht aber das Vanadium sofort oxydieren soll. Die Einwirkung des Ammoniumpersulfats auf das Vanadium(IV)-Ion soll erst nach 5 min und bei über 35° C erfolgen.

Tabelle 2.

Probe in ml	Extinktionen Schichtdicke 10 mm			Extinktions-mittelwert	Konzentration in mg/ml
2,5	0,030	0,030	0,030	0,030	$0{,}25 \cdot 10^{-3}$
5,0	0,050	0,050	0,050	0,050	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$
10,0	0,090	$0{,}090_5$	0,090	0,090	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
15,0	0,138	0,139	0,138	0,138	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$
25,0	0,216	0,215	0,215	0,215	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
35,0	0,275	0,276	0,275	0,275	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$
50,0	0,340	0,340	0,340	0,340	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$
60,0	0,355	0,355	0,355	0,355	$6{,}0 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 3.

Probe in ml	Extinktionen Schichtdicke 30 mm			Extinktions-mittelwert	Konzentration in mg/ml
1,0	0,050	0,050	0,050	0,050	$0{,}1 \cdot 10^{-3}$
1,5	0,061	0,060	0,060	0,060	$0{,}15 \cdot 10^{-3}$
2,5	0,084	0,084	0,084	0,084	$0{,}25 \cdot 10^{-3}$
5,0	0,146	0,145	0,145	0,145	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$
7,5	0,198	0,198	0,197	0,198	$0{,}75 \cdot 10^{-3}$
10,0	0,258	0,258	0,260	0,259	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
14,0	0,340	0,340	0,340	0,340	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$

Die Abb. 1 und 2 stellen die zu diesen Tabellen gehörenden Eichkurven dar.

Wir verwendeten Lösungen, welche Vanadium und Eisen im Verhältnis 1:50 und 1:100 enthielten, dampften dreimal mit Salzsäure ein und

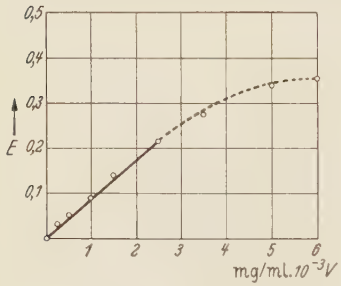


Abb. 1. Eichkurve für reine Vanadiumlösung, Schichtdicke 10 mm.

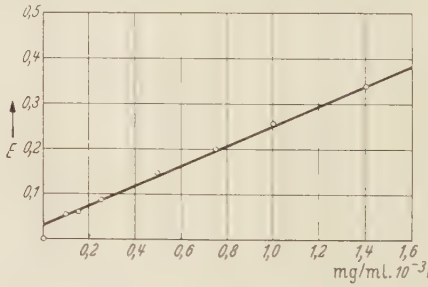


Abb. 2. Eichkurve für reine Vanadiumlösung, Schichtdicke 30 mm.

vertrieben die Salzsäure dann nach dem Ederschen Verfahren mit Schwefelsäure. Nach dem Erkalten wurde mit angesäuertem Wasser aufgenommen und auf 100 ml aufgefüllt. Die daraus entnommenen Proben versetzten wir unmittelbar vor Ausführung der o-Phenanthrolinreaktion mit 5 ml 10%iger Ammoniumpersulfatlösung. Wie Tab. 4 zeigt, verursacht der Zusatz von Ammoniumpersulfat eine außerordentliche Schwächung der Extinktion.

Zur Erklärung dieses Absinkens der Extinktionswerte sind 2 Annahmen möglich: Das bei der Oxydation mit der Eisenhydroxydaufschlämmung entstehende, dem Vanadium äquivalente Eisen(II) könnte zum Teil von Ammoniumpersulfat zu Eisen(III) oxydiert werden, das mit o-Phenanthrolin nur eine sehr schwache bläuliche Färbung gibt. Die

Tabelle 4.

mg/ml Vanadium	Extinktionen		
	reine V-Lösung	V + Fe ohne Ammoniumpersulfat	V + Fe mit Ammoniumpersulfat
$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	0,174	0,260	0,049
$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	0,090	0,145	0,023
$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,050	0,080	0,013
$0{,}25 \cdot 10^{-3}$	0,030	0,045	0,006

Rotfärbung muß also eine Schwächung erleiden. Weiterhin ließe sich die minimale Extinktion dadurch erklären, daß ein geringer Teil der Vanadium(IV)-Ionen — im Gegensatz zur Ederschen Annahme — mit dem in der Probe schon enthaltenen Eisen mitoxydiert wird.

Da nach dem Verfahren von Eder der störende Einfluß des Eisens nicht auszuschalten war, versuchten wir das Eisen abzuscheiden.

Die in der Literatur angegebenen Trennungsmethoden von Vanadium und Eisen mit Alkalien nach C. Svensson[5], H. Briefs[6], E. Pozzi-Escot[7], I. Kassler[8], A. Fölsner[9] usw. sind für unsere Zwecke nicht brauchbar, weil eine quantitative Trennung nur gelingt, wenn weniger als die 10fache Menge Eisen gegenüber dem Vanadium vorhanden ist. Auch bei Anwendung großer Ätznatronmengen (mehr als dem 160fachen der Eisenmenge), wie sie Fölsner[9] vorschlägt, bleiben die erhaltenen Vanadiumwerte bis zu 35% unter den tatsächlichen Werten.

Wir versuchten daher Vanadium und Eisen auf elektrolytischem Wege zu trennen. Angaben über verschiedene Methoden und Apparaturen machen E. F. Smith[10], L. G. Kollock u. E. F. Smith[11] sowie R. E. Myers[12] und A. Classen[13]. Eine schematische Zeichnung eines Schnellelektrolysiergerätes befindet sich in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie[14].

Da wir die Elektrolyse in salzsaurer Lösung durchführten, verwendeten wir als Anode einen Graphitstab, als Kathode Quecksilber. Die Elektrolytlösung wurde gerührt und konnte ohne Stromunterbrechung aus dem Elektrolysiergefäß entnommen werden. Die Abscheidung des Eisens an der Quecksilberkathode (100 g Quecksilber nehmen 1 g Eisen auf) erfolgt bei einer Spannung von 8 Volt und einer Stromdichte von 0,3 Ampere/cm² je nach der vorhandenen Eisenmenge in ungefähr 25—35 min. Beim Ablassen der Elektrolytlösung ist darauf zu achten, daß kein

Quecksilber mitgerissen wird, weil dieses beim Reduzieren mit Salzsäure Quecksilber(I)-chlorid und mit dem Phenanthrolin das sehr schwer lösliche o-Phenanthrolinhydrochlorid bildet. Beim Auftreten einer durch diesen Komplex verursachten Trübung muß die Lösung durch ein trockenes Blaubandfilter filtriert werden; sie kann dann ohne weiteres zu Meßzwecken verwendet werden. Auf die Vollständigkeit der Abscheidung des Eisens prüfte man durch Tüpfeln mit Ammoniumrhodanidlösung.

Es wurden Vanadium-Eisengemische folgender Gewichtsverhältnisse untersucht: V:Fe = 1:50, 1:100, 1:200 und 1:1000. Bis zu einem Verhältnis von 1:100 liefert die Phenanthrolinmethode nach elektrolytischer Abtrennung des Eisens exakte Vanadiumwerte. Bei einem Verhältnis von 1:200 treten mit fallendem Vanadiumgehalt Fehler von 0—3,5% auf. Bei einem Verhältnis V:Fe = 1:1000 sind keine reproduzierbaren Werte mehr zu erhalten. Das läßt erkennen, daß die Elektrolyse bei hohem Eisengehalt nicht quantitativ ist. Spuren von Eisen bleiben als Eisen(II) in Lösung und täuschen dadurch einen zu hohen Vanadiumgehalt vor.

Wir haben nach vorheriger elektrolytischer Abscheidung des Eisens die Phenanthrolinreaktion zur colorimetrischen Bestimmung des Vanadiumgehaltes in Korundschlacke, Ferrovanadin, vanadinhaltigem Ruß und

Tabelle 5.

Probenmaterial	mittlerer V-Gehalt in% colorimetrisch	mittlerer V-Gehalt in % maßanalytisch
Korundschlacke	3,18	$3,18_5$
Ferrovanadin	65,4	65,3
Ruß } von Ölfeuerungen	6,44	6,44
Flugstaub } von Ölfeuerungen	4,41	4,41
Thomasschlacke	9,07	9,12

Flugstaub von Ölfeuerungen sowie vanadinhaltiger Thomasschlacke (Dachschlacke) mit zufriedenstellendem Erfolg angewendet. Die Tab. 5 enthält eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

Frau Dr. D. Fattinger danken wir für die verständnisvolle Mitarbeit.

Literatur.

[1] Ephraim, F.: Helv. chim. acta **14**, 1266 (1931); vgl. diese Z. **98**, 141 (1934). — [2] Campagne, E.: C. R. Acad. Sci. (Paris) **137**, 570 (1903); Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 3166 (1903); vgl. diese Z. **48**, 298 (1909). — [3] Bunsen, R., u. Mohr: Liebigs Ann. Chem. **86**, 285 (1853). — [4] Eder, A.: Stahl u. Eisen **51**, 1236 (1931); vgl. diese Z. **98**, 139 (1934). — [5] Svensson, C.: Stahl u. Eisen **28**, 893 (1908); vgl. diese Z. **48**, 776 (1909). — [6] Briefs, H.: Stahl u. Eisen **42**, 775 (1922); vgl. diese Z. **62**, 70 (1923). — [7] Pozzi-Escot, E.: Bull. Soc. chim. France (4) **7**, 160 (1910); vgl. diese Z.

51, 260 (1912). — [8] Kassler, I.: Diese Z. 77, 290 (1929). — [9] Fölsner, A.: Stahl u. Eisen 47, 28 (1927); vgl. diese Z. 77, 293 (1929). — [10] Smith, E. F.: J. Amer. chem. Soc. 25, 883 (1903). — [11] Kollock, L. G., u. E. F. Smith: J. Amer. chem. Soc. 27, 1255 (1905); vgl. diese Z. 46, 41 (1941). — [12] Myers, R. E.: J. Amer. chem. Soc. 26, 1124 (1904); vgl. diese Z. 48, 293 (1909). — [13] Classen, A.: „Quantitative Analyse durch Elektrolyse", S. 314. Berlin: Springer-Verlag 1927. — [14] Gmelins „Handbuch der anorganischen Chemie", herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 8. Aufl. System Nr. 59-Eisen, Teil F, II, S. 192. Berlin: Verlag Chemie 1941.

Prof. Dr. Gustav Jantsch, Graz, Elisabethstr. 3.

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn.

Zur Identifizierung von Glykolen und Glykolderivaten.

Von

Horst Böhme und Herbert Opfer.

(Eingegangen am 26. Mai 1953.)

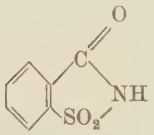
Mehrwertige Alkohole und ihre Abkömmlinge spielen heute für die verschiedensten praktischen Zwecke eine bedeutende Rolle und sind wichtige technische Produkte. Zu nennen sind neben Glycerin vor allem Äthylenglykol, Diäthylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol, häufig auch ihre Monoalkyläther oder Carbonsäureester. Nahe verwandt den letztgenannten sind auch die vielfach gebrauchten Ester der Glykolsäure. Alle diese Produkte dienen mannigfachen Zwecken. Sie werden als Lösungsmittel auf den verschiedensten Gebieten verwendet (Lacke, Fette, Wachse, Harze usw.), als Weichmacher in der Lackindustrie, als Lösungsvermittler und Fixateure in kosmetischen und Lebensmittelzubereitungen, als Sperrflüssigkeiten und Wärmeüberträger, sowie für viele andere praktische Zwecke.

Bei der vielfachen Anwendung und technischen Bedeutung dieser Erzeugnisse, die meist in nicht exakter Weise unter dem Namen „Glykole und Glykol-Derivate" zusammengefaßt werden, nimmt es nicht wunder, daß ihre Untersuchung in pharmakologischer und toxikologischer Hinsicht einen breiten Raum im Schrifttum einnimmt[1]. Der Ausgangspunkt für alle diese Untersuchungen dürfte wohl darin zu sehen sein, daß eine ganze Reihe schwerer, vielfach sogar tödlicher Vergiftungen durch derartige Glykole und Glykolderivate bekannt geworden ist. Ursache hierfür ist wohl in den meisten Fällen entweder der süße Geschmack gewesen, weshalb sie in Unkenntnis der sonstigen Eigenschaften als Süßungsmittel benutzt wurden, oder andererseits die irreführende, gebrauchliche Bezeichnung vieler dieser Stoffe als „Glycerinersatz". Bei der Bewertung der Toxizität der einzelnen Produkte ist insofern eine gewisse Vorsicht am Platze, als die überwiegende Zahl der beschrie-

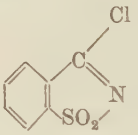
benen Vergiftungen auf für technische Zwecke bestimmte Präparate zurückzuführen ist. Wieweit die chemisch reinen Stoffe giftig sind, ist noch keinesfalls entschieden; es werden sehr verschiedene Auffassungen vertreten.

Der analytische Nachweis der verschiedenen Glykole hat nach dem Gesagten ein beträchtliches Interesse nicht nur für den technischen Chemiker, sondern auch für den pharmazeutischen, toxikologischen und Lebensmittelchemiker. Bei der Mehrzahl der in der Literatur[1] beschriebenen Methoden handelt es sich um Farbreaktionen, daneben sind Löslichkeitsbestimmungen und Oxydationsverfahren herangezogen worden. Mehrfach hat man auch bereits versucht, die mehrwertigen Alkohole und ihre Abkömmlinge in kristallisierte, zur Charakterisierung geeignete Derivate überzuführen. Ein allgemein anwendbares Verfahren wurde aber bisher nicht gefunden, was wohl wesentlich dadurch bedingt ist, daß die meisten Derivate nur geringe Kristallisationsneigung zeigen, sei es deshalb, weil die Schmelzpunkte relativ niedrig liegen oder weil die Keimbildung sehr verzögert eintritt.

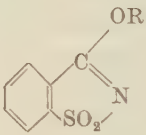
Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen fanden wir im Pseudosaccharinchlorid (= PSC, Formel II), das von J. R. Meadoe und E. E. Reid[2] bereits zur Identifizierung von einigen primären und sekundären Alkoholen empfohlen worden ist, nunmehr eine relativ leicht zugängliche Substanz, die mit allen von uns herangezogenen Glykolen kristallisierte Reaktionsprodukte vom Typ III bildete. PSC (II) wird durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Saccharin (o-Benzoesäuresulfimid, Formel I) dargestellt[3], wofür im praktischen Teil eine verbesserte Vorschrift angegeben ist.



I



II

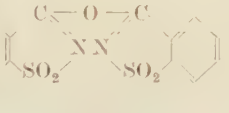


III

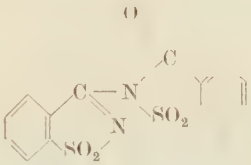
Bei den zunächst untersuchten Monoalkyläthern des Äthylenglykols wurde in der Weise verfahren, daß PSC mit einem Überschuß des Glykoläthers bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung zum Sieden erhitzt wurde. Aus Äthylenglykol selbst ließ sich unter diesen Bedingungen das erwartete Disubstitutionsprodukt aber nicht isolieren. Statt dessen wurde das entsprechende Derivat des β-Chloräthylalkohols erhalten, das sich auch direkt aus Äthylenchlorhydrin und PSC darstellen läßt. Bei den übrigen zweiwertigen Alkoholen wie 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Diäthylenglykol und Triäthylenglykol wurde ein ähnliches Verhalten nicht beobachtet; hier ließen sich in allen Fällen zweifach substituierte Derivate isolieren.

Da beim Äthylenglykol die anormale Reaktion auf die Anwesenheit von Chlorwasserstoff zurückzuführen sein dürfte, haben wir in weiteren Untersuchungen die Umsetzung von PSC mit Glykolen und Glykolderivaten in Chloroform bei Gegenwart von Pyridin durchgeführt. Wir erhielten in den meisten Fällen die gesuchten kristallisierten Derivate in guten Ausbeuten, bei den Monoalkyläthern des Diäthylenglykols treten allerdings Schwierigkeiten auf, so daß sich hier die direkte Umsetzung empfiehlt.

Setzt man die Glykole in Chloroformlösung bei Gegenwart von Pyridin um, so beobachtet man bei nicht völligem Ausschluß von Wasser gelegentlich das Auftreten einer in den meisten Lösungsmitteln schwer löslichen, farblosen, kristallinen Substanz vom Schmelzpunkt 265° C, die man auch durch Zusammengeben von Saccharin und PSC in Chloroform bei Gegenwart von Pyridin darstellen kann. Man kann ihre Bildung auch in zwei Phasen zerlegen, indem man zunächst aus Saccharin und Pyridin in Chloroform das Pyridiniumsalz sich bilden läßt, das nach Einengen des Lösungsmittels isoliert werden kann (Schmelzpunkt 130° C), und dieses in Chloroform mit PSC zur Umsetzung bringt. Die Analyse sowie die Verseifung durch wäßriges Alkali, die zu zwei Molen Saccharin führt, deutet auf das Vorliegen eines Anhydrides hin, für das die beiden Formulierungen (IV) und (V) möglich sind, wobei in Analogie zu anderen Umsetzungen der unsymmetrischen Formel die größere Wahrscheinlichkeit zukommt.



IV



V

Das Anhydrid bildet sich also, wenn man bei der Umsetzung von Glykolen mit PSC in Chloroform bei Gegenwart von Pyridin arbeitet und Luftfeuchtigkeit nicht vollständig ausschließt. Erhitzt man das Gemisch weiter, so geht das Anhydrid wieder in Lösung und beteiligt sich an der Umsetzung mit der alkoholischen Hydroxylgruppe des Glykols. Man erhält, wie in einem gesonderten Versuch gezeigt wurde, aus dem isolierten Anhydrid mit einem Mol Alkohol bei Gegenwart von Pyridin das PSC-Derivat neben freiem Saccharin.

Durch Umsetzung von PSC in Gegenwart von Pyridin gelang die Darstellung kristallisierter Pseudosaccharinäther auch bei Glykolsäureestern, beim Salicylsäureglykolester (dem Antirheumaticum „Spirosal"), sowie schließlich eines dreifach substituierten Derivates beim Glycerin.

Da in allen bisher untersuchten Fällen somit kristalline Derivate erhalten wurden, dürfte diese Methode zur Identifizierung geeigneter sein als alle bisher beschriebenen, zumal auch die Molekulargewichte der Derivate relativ groß sind. Die Identifizierung bereitet keinerlei Schwierigkeiten, wenn die Reinsubstanzen vorliegen. Es ist allerdings ratsam, die jeweils anzuwendende Menge PSC vorher angenähert zu berechnen. Durch Bestimmung von Siedepunkt, Brechungsindex und gegebenen-

Tabelle 1. *Siedepunkte und Brechungsindices einiger Glykole und Glykolderivate.*

Sbst.-Nr.	Name	Formel	Siedepunkt Torr	Siedepunkt °C	Siedepunkt Torr	Siedepunkt °C	n_D^{20}
1	Äthylenglykol	$CH_2(OH)CH_2OH$	766	196	12	92—93	1,4319
2	Äthylenchlorhydrin	$CH_2(OH)CH_2Cl$	742	132	12	33—34	1,4420
3	Äthylenglykolmonomethyläther	$CH_2(OH)CH_2OCH_3$	757	123—124	12	28—29	1,4034
4	Äthylenglykolmonoäthyläther .	$CH_2(OH)CH_2OC_2H_5$	751	135	12	36—37	1,4084
5	Äthylenglykolmonopropyläther	$CH_2(OH)CH_2OC_3H_7$	751	149—150	12	45—46	1,4144
6	Äthylenglykolmonobutyläther .	$CH_2(OH)CH_2OC_4H_9$	751	169—170	12	64—65	1,4200
7	Diäthylenglykol	$O(CH_2CH_2OH)_2$	763	244—245	12	128—129	1,4470
8	Diglykolmonomethyläther . . .	$O\begin{matrix}\diagup CH_2CH_2OH \\ \diagdown CH_2CH_2OCH_3\end{matrix}$	763	190—191	12	82—83	1,4274
9	Diglykolmonoäthyläther . . .	$O\begin{matrix}\diagup CH_2CH_2OH \\ \diagdown CH_2CH_2OC_2H_5\end{matrix}$	764	191—192	12	87—88	1,4298
10	Diglykolmonopropyläther . . .	$O\begin{matrix}\diagup CH_2CH_2OH \\ \diagdown CH_2CH_2OC_3H_7\end{matrix}$			12	97—98	1,4298
11	Diglykolmonobutyläther . . .	$O\begin{matrix}\diagup CH_2CH_2OH \\ \diagdown CH_2CH_2OC_4H_9\end{matrix}$	765	226—227	12	107—108	1,4330
12	Triäthylenglykol	$O\begin{matrix}\diagup CH_2CH_2OH \\ \diagdown CH_2CH_2OCH_2CH_2OH\end{matrix}$	756	274—275	12	159—160	1,4554
13	1,2-Propandiol	$CH_3CH(OH)CH_2OH$	753	187—188	12	85—86	1,4331

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Subst.-Nr.	Name	Formel	Siedepunkt		Siedepunkt		n_D^{20}
			Torr	°C	Torr	°C	
14	1,2-Propandiolmonomethyläther	$CH_3CH(OH)CH_2OCH_3$	750	126—127			1,4064
15	1,2-Propandiolmonopropyläther	$CH_3CH(OH)CH_2OC_3H_7$	750	149—151	12	50	1,4143
16	1,2-Propandiolmono-i-propyläther	$CH_3CH(OH)CH_2OCH(CH_3)_2$	750	142	12	40—41	1,4097
17	1,3-Propandiol	$CH_2(OH)CH_2CH_2OH$	754	214—215	12	107	1,4393
18	1,3-Butandiol	$CH_3CH(OH)CH_2CH_2OH$	762	208	12	103	1,4402
19	1,4-Butandiol	$CH_2(OH)CH_2CH_2CH_2OH$	754	228	12	119—120	1,4463
20	Glykolmonoacetat	$CH_2(OH)CH_2O—COCH_3$	758	185—186	12	79—80	1,4209
21	Methylglykolacetat	$CH_3OCH_2CH_2O—COCH_3$	758	146—149	12	40—41	1,4023
22	Äthylglykolacetat	$C_2H_5OCH_2CH_2O—COCH_3$	755	157—159	12	49—50	1,4058
23	Butylglykolacetat	$C_4H_9OCH_2CH_2O—COCH_3$	755	187—189	12	75—76	1,4142
24	Glykolsäurebutylester	$CH_2(OH)CO—OC_4H_9$	755	191—192	12	77—78	1,4263
25	Glycerin	$CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH$	760	290	12	174	1,4746

falls Dichte ist zunächst eine ungefähre Zuordnung vorzunehmen. Sodann ist auf verseifbare Gruppen zu prüfen (Glykolester oder Abkömmlinge der Glykolsäure), sowie durch Bestimmung der Acetylierungszahl eine weitere Kennzeichnung durchzuführen. Anschließend wird mit einer etwa entsprechenden Menge PSC umgesetzt. Liegen Gemische verschiedener Glykole vor, so muß eine fraktionierte Destillation vorausgehen, doch dürften im allgemeinen in einem solchen Falle einer Trennung beachtliche Schwierigkeiten im Wege stehen. Ein bewährter Arbeitsgang ist im praktischen Teil wiedergegeben. In den Tab. 1 und 2 sind die Eigenschaften einiger Glykole, Glykolderivate sowie der zugehörigen Pseudosaccharinäther zusammengestellt.

Der Badischen Anilin- und Sodafabrik, den Chemischen Werken Hüls, den Farbenfabriken Bayer-Leverkusen und den Farbwerken Hoechst sind wir für die Überlassung von Chemikalien zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Pseudosaccharinchlorid[3].

175 g Benzoesäuresulfimid wurden mit *350 g Phosphorpentachlorid* in einer Reibschale möglichst innig vermischt und sofort in einen 1000 ml-Schliff-

Tabelle 2. *Eigenschaften der Pseudosaccharinäther einiger Glykole und Glykolderivate.*

Sbst.-Nr.	Methode	Pseudosaccharinäther Schmelzpunkt	Eutekt. Temperatur mit	°C	umkristallisiert aus	Elementaranalyse	C	H	N	S	Ausbeute % d. Th.
1	B	280—281 a)	Salophen	185	Eisessig	Ber.:	48,93	3,08	7,14	16,34	71
			Dicyandiamid . .	188—189		Gef.:	48,64	3,39	6,92	16,64	
2	A	184—185	Salophen	157—158	Chloroform-Äther	Ber.:	43,99	3,28	5,70	13,05	63
			Dicyandiamid . .	177—178		Gef.:	43,74	3,43	5,52	13,48	
3	A, B	112—113 b)	Benzil	75—76	Chloroform-Äther	Ber.:	49,78	4,59	5,81	13,32	70
			Acetanilid	84—85		Gef.:	49,90	4,41	6,02	13,60	
4	A, B	113—114 b)	Benzil	75—76	Chloroform-Äther	Ber.:	51,75	5,13	5,49	12,57	77
			Acetanilid	84—85		Gef.:	51,68	5,35	5,33	12,55	
5	A, B	108—109	Benzil	71	Chloroform-Äther	Ber.:	53,52	5,61	5,20	11,90	60
			Acetanilid	81—82		Gef.:	53,82	5,81	5,43	12,19	
6	A, B	96—97	Benzil	65—66	Chloroform-Äther	Ber.:	55,10	6,05	4,94	11,31	60
			Acetanilid	76—77		Gef.:	55,09	6,05	5,11	11,44	
7	A, B	191—192	Salophen	165	Chloroform-Äther	Ber.:	49,53	3,69	6,42	14,61	73
			Dicyandiamid . .	178—179		Gef.:	49,50	3,86	6,44	14,60	
8	A	96—97	Benzil	70—71	Chloroform-Äther	Ber.:	50,52	5,30	4,90	11,23	61
			Azobenzol	57—58		Gef.:	50,45	5,31	4,61	11,01	
9	A	81—82	Benzil	60—61	Chloroform-Äther	Ber.:	52,16	5,72	4,68	10,71	62
			Azobenzol	53—54		Gef.:	51,99	5,60	4,72	10,40	
10	A	49—50 c)	Benzil	39—40	Chloroform-Äther	Ber.:	53,67	6,11	4,47	10,23	55
			Azobenzol	34—35		Gef.:	53,83	6,06	4,42	10,53	
11	A	48—49 c)	Benzil	36—37	Chloroform-Äther	Ber.:	55,25	6,47	4,28	9,79	60
			Azobenzol	33—34		Gef.:	55,02	6,26	4,31	10,03	
12	A, B	138—139 d)	Phenacetin . . .	116—117	Chloroform-Äther	Ber.:	49,99	4,20	5,83	13,31	63
			Benzanilid . . .	117—118		Gef.:	50,03	4,14	6,08	13,09	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Sbst.-Nr.	Methode	Schmelzpunkt	Pseudosaccharinäther Eutekt. Temperatur mit	°C	umkristallisiert aus	Elementaranalyse	C	H	N	S	Ausbeute % d. Th.
13	A, B	233—234 e)	Salophen	178—179	Chloroform-Äther	Ber.: 50,24	3,47	6,89	15,78	66
			Dicyandiamid . .	197		Gef.: 50,17	3,43	6,79	16,09	
14	A, B	139—140 d)	Phenacetin . . .	112—113	Tetrachlorkohlenstoff	Ber.: 51,74	5,13	5,50	12,55	74
			Acetanilid	97—98		Gef.: 51,81	5,16	5,65	12,46	
15	A, B	82—83 f)	Benzil	53—54	Tetrachlorkohlenstoff	Ber.: 55,10	6,06	4,94	11,32	63
			Azobenzol	46—47		Gef.: 54,94	6,05	5,15	10,96	
16	A, B	106—107	Benzil	70—71	Äther	Ber.: 55,10	6,06	4,94	11,32	62
			Acetanilid	81—82		Gef.: 54,91	5,91	5,17	11,09	
17	A, B	232—233 e)	Salophen	178—179	Aceton	Ber.: 50,24	3,47	6,89	15,78	70
			Dicyandiamid . .	198—199		Gef.: 49,97	3,28	6,98	15,57	
18	A, B	201—202	Salophen	170	Chloroform-Äther	Ber.: 51,42	3,84	6,66	15,25	62
			Dicyandiamid . .	186—187		Gef.: 51,35	3,98	6,41	15,63	
19	A, B	267—273	Salophen	186—187	Nitrobenzol, Cyclohexanol . .	Ber.: 51,42	3,84	6,66	15,25	72
			Dicyandiamid . .	204		Gef.: 51,45	3,98	6,69	14,99	
20	A, B	83—84	Benzil	62—63	Chloroform-Äther	Ber.: 49,06	4,11	5,20	11,90	72
			Azobenzol	52		Gef.: 49,37	3,99	4,90	12,10	
24	B	95 g)	Benzil	66—67	Chloroform-Äther	Ber.: 52,51	5,08	4,71	10,78	66
			Acetanilid	74—75		Gef.: 52,30	5,10	4,98	10,39	
25	A, B	245—255	Dicyandiamid . .	196	Aceton	Ber.: 49,05	2,92	7,15	16,37	56
			Salophen	184		Gef.: 49,01	3,18	7,13	16,65	

a) Nach A entsteht Derivat von 2,
b) Mischschmelzpunkt 3 + 4 97—98° C,
c) Mischschmelzpunkt 10 + 11 42—43° C,
d) Mischschmelzpunkt 12 + 14 110° C,
e) Mischschmelzpunkt 13 + 17 208—209° C,
f) aus Äther Modifikation vom Schmelzpunkt 60° C,
g) nach A entsteht PS-butyläther, Schmelzpunkt 95—96° C, Mischschmelzpunkt mit 24 67—68° C.

kolben übergeführt, der über einen 100 cm langen Rückflußkühler und ein Calciumchloridrohr mit der Wasserstrahlpumpe verbunden war. Dann wurde der Kolben in ein Ölbad von 175—180° C gebracht und bei schwachem Saugen 90 min erhitzt, wobei im Anfang lebhafte Umsetzung unter HCl-Entwicklung zu beobachten war. Nach dem Erkalten wurde der Rückflußkühler durch einen Fraktionieraufsatz ersetzt, das gebildete Phosphoroxychlorid abdestilliert und der noch warme Rückstand auf Eis gegossen. Nach Abklingen der sehr lebhaften Reaktion wurde das erstarrte PSC aus dem Gemisch mit Chloroform herausgelöst und über Calciumchlorid getrocknet. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wurde aus Chloroform oder wasserfreiem Benzol umkristallisiert. Schmelzpunkt 140—145° C (unter Zersetzung), Ausbeute 128 g (65% d. Th.). Die Substanz wird am besten im zugeschmolzenen Rohr aufbewahrt.

Umsetzung von Glykolen mit PSC.

An je 2 Beispielen soll die Arbeitsweise der beiden benutzten Methoden gezeigt werden.

Methode A.

1. *0,76 g Äthylenglykolmonomethyläther* wurden in einem Schliffkölbchen mit 2,0 g PSC versetzt und nach Aufsetzen eines mit Calciumchloridrohr verschlossenen Rückflußkühlers auf 120° C erhitzt. Hierbei schmolz die Substanz unter Aufblähen zusammen. Nach mehrstündigem Erhitzen war die HCl-Entwicklung beendet. Der Inhalt des Kolbens wurde nach dem Erkalten in Chloroform aufgenommen, mehrmals mit Wasser, sowie gesättigter Kaliumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt und über Calciumchlorid getrocknet. Der nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wurde aus Äther-Chloroform umkristallisiert. Schmelzpunkt 112—113° C, Ausbeute: 1,35 g (56% d. Th.).

2. *1,2 g Diäthylenglykolmonomethyläther* wurden mit 2,0 g PSC in 10 ml Chloroform versetzt. Das Gemisch wurde am Rückflußkühler unter schwachem Saugen im Ölbad von 100—115° C einige Stunden im Sieden gehalten, wobei, nachdem das Chloroform völlig entfernt worden war, eine lebhafte Umsetzung zu beobachten war. Nach Beendigung der HCl-Entwicklung wurde erkalten gelassen, in Chloroform gelöst, mit Kaliumhydrogencarbonatlösung wiederholt ausgeschüttelt und nach dem Waschen mit Wasser über Calciumchlorid getrocknet. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wurde aus wenig Chloroform oder Äther-Chloroform umkristallisiert. Schmelzpunkt 96° C, Ausbeute: 1,75 g (61% d. Th.).

Methode B.

1. In einem 50 ml-Schliffkolben wurden *0,31 g Äthylenglykol* mit 0,79 g wasserfreiem Pyridin und 10 ml reinem Chloroform versetzt, sodann wurde eine Lösung von 2,0 g PSC in 10 ml Chloroform zugetropft. Nach Abklingen der lebhaften Reaktion wurde noch einige Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt, wiederholt mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Schmelzpunkt 280 bis 281° C, Ausbeute: 1,4 g (71% d. Th.).

2. Zum Gemisch von *1,32 g Glykolsäurebutylester*, 0,79 g Pyridin und 20 ml Chloroform wurde 2,0 g PSC in 10 ml Chloroform getropft und anschließend noch am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand nach Behandeln mit verdünnter Salzsäure, Kaliumhydrogencarbonat und Wasser aus Äther-Chloroform umkristallisiert. Schmelzpunkt 95° C, Ausbeute: 2,0 g (67% d. Th.).

Untersuchungsgang für Glykole und ihre Abkömmlinge.

Man ermittelt zunächst Siedepunkt, Brechungsindex und gegebenenfalls Dichte des zur Untersuchung gelangenden Produktes bzw. der daraus durch Destillation gewonnenen einheitlichen Fraktionen. Im Anschluß daran bestimmt man die Verseifungszahl durch Erhitzen mit 0,5 n alkoholischer KOH-Lösung sowie die Acetylierungszahl, wozu sich z. B. die Methode von A. Verley u. F. Bölsing[4] gut eignet. Aus diesen Befunden erhält man häufig bereits gute Hinweise auf die Natur des untersuchten Produktes.

Aus der Acetylierungszahl berechnet man die zur Umsetzung erforderliche Menge PSC und führt die Umsetzung nach Methode A oder B durch. Deutet die Verseifungszahl auf das Vorliegen von Estern hin, so führt man mit 1–2 g Substanz zunächst eine präparative Verseifung mit überschüssiger 1 n KOH-Lösung durch, neutralisiert mit 1 n Salzsäure, sättigt die Lösung mit Kaliumcarbonat und perforiert mit Äther. Die ätherische Lösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet, abgedampft und der Rückstand mit PSC umgesetzt.

Literatur.

[1] Literaturangaben sind in der Dissertation H. Opfer, Marburg 1953, zusammengestellt. — [2] Meadoe, J. R., und E. E. Reid: J. Amer. chem. Soc. **65**, 457 (1943). — [3] Jesurum, J. A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2286 (1893). — [4] Verley, A., u. F. Bölsing: Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 3354 (1902); vgl. diese Z. **41**, 441 (1902).

Prof. Dr. H. Böhme, Marburg/Lahn, Marbacher Weg 6.

Aus dem Forschungslaboratorium der Ondal GmbH., Hünfeld/Hessen.

Neuer luminescenzanalytischer Nachweis von Ascorbinsäure und einigen Mercaptoverbindungen*.

Von

Hans Freytag.

(Eingegangen am 1. Juni 1953.)

Für das Redox-Geschehen in der Zelle und in Körperflüssigkeiten besitzen bekanntlich l-(+)-Ascorbinsäure und HS-Verbindungen wie Cystein bzw. Cystin sowie Glutathion sehr erhebliche Bedeutung. Daher ist der Nachweis dieser Verbindungen ebenso wichtig.

Der bekannteste Nachweis von Vitamin C ist der mit Dichlorphenolindophenol, der in neuester Zeit in Kombination mit der Papierchromatographie von S. Kořistek und Ž. Prochtázka[1] angewendet wurde, neben dem Nachweis mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung bzw. mit Joddämpfen[2]. Eine interessante Methode wurde vor einiger Zeit von F. Weygand und E. Csendes[3] angegeben. Sie beruht auf der Bildung eines Titan(IV)-Komplexes unter Einbeziehung von Pyridin mit dem Endiol Ascorbinsäure in Form eines roten Niederschlages.

* Herrn Prof. Dr. phil. O. Richter, Hannover, zum 75. Geburtstag.

Zwei empfindliche Nachweise stammen von F. Feigl und H. T. Cardoso[4], denen die Reduktion von Mangandioxyd bzw. Ammoniumphosphormolybdat zugrundeliegt.

Gegenstand vorliegender Arbeit ist ein lumineszenzanalytischer Nachweis der Ascorbinsäure mit dem Na-Salz der 1.2-Naphthochinon-4-sulfonsäure, das bekanntlich von O. Folin in Gemeinschaft mit H. Wu[5] als nichtspezifisches Reagens für Aminosäuren empfohlen und von M. S. Sullivan[6] zur colorimetrischen Cystin- und Cysteinbestimmung herangezogen wurde. Ich beobachtete, daß eine nicht zu verdünnte Ascorbinsäurelösung nach dem Versetzen mit einer sodaalkalischen Lösung von Folinschem Reagens eine gegen dunklen Hintergrund deutlich sichtbare bläuliche Fluorescenz in starkem Tageslicht zeigt. Im filtrierten UV bietet sich eine starke, weißlichblaue Fluorescenz. In Verfolgung dieser Reaktion wurden auch andere reduzierende Substanzen geprüft (Glutathion stand leider nicht zur Verfügung). Positiv reagieren außer Ascorbinsäure noch Thioglykolsäure, Thiomilchsäure und Cystein.

Es scheint möglich, diese Nachweisreaktion mit der Papierchromatographie zu verbinden und eine fluorometrische Bestimmung auf ihr aufzubauen.

Da sowohl Folin als auch Sullivan ihr Hauptaugenmerk auf die Farbreaktion richteten, ist es durchaus verständlich, daß diese Autoren die Fluorescenzreaktion bei Cystein übersahen.

Eine recht naheliegende, mögliche Deutung des neuen Nachweises ist in der Reduktion von 1.2-Naphthochinon durch Ascorbinsäure (bzw. HS-Verbindungen) zu 1.2-Dioxynaphthalin-4-sulfonat zu sehen. Eine formal ähnliche Reaktion, die als Argument für diese Deutung dienen kann, ist die Reduktion des 1.2-Naphthochinons mit schwefliger Säure nach Böniger[7]. Bei der Reaktion mit Ascorbinsäure muß sich zugleich Dehydroascorbinsäure bilden. Was die HS-Verbindungen betrifft, so ist durch J. Bongartz[8] festgestellt worden, daß Chinon mit Thioglykolsäure reduziert wird. Naphthole und ihre Derivate besitzen bekanntlich Fluorescenz (L. J. Desha, R. E. Sherrill und L. M. Harrison[9]).

Versuchsteil.

1. *Die Substanzen.* — Die verwendete Ascorbinsäure war ein DAB 6-Präparat. Die Thioglykolsäure wurde dreimal im Vakuum destilliert, ebenso die nach J. M. Lovén[10] aus Brenztraubensäure und Schwefelwasserstoff sowie durch Reduktion der gebildeten Trithiodilactylsäure hergestellte (optisch inaktive) α-Mercaptopropionsäure. Das Cystein stand als Hydrochlorid zur Verfügung (Chemische Produktion Bayreuth). Das Na-Salz der Mercaptobutansulfonsäure (Henkel & Cie.) wurde dreimal aus 80 vol$^0_0$igem Äthanol umkristallisiert. Diese Substanzen wurden in ausgekochtem Wasser gelöst, der Gehalt wurde jodometrisch bestimmt, und nach diesem wurden jeweils die Verdünnungen eingestellt[11]. Zweifellos enthielten diese Lösungen auch gewisse Mengen von entsprechenden Disulfiden.

Untersucht wurden ferner Aminoessigsäure, Essigsäure, Natriumthiosulfat, Natriumsulfit, Natriumsulfid, Schwefelwasserstoff und Thioharnstoff.

2. *Die Lösungen.* Ihr Ansetzen erfolgte mit geeichten Glasgeräten. Die Capillaren waren selbstgezogen und geprüft. Die Tropfengröße betrug im Durchschnitt[11] 0,02 g (= 0,02 ml).

3. *UV-Strahlenquelle* war die Analysenquarzlampe „Original-Hanau".

4. *Das Filtrierpapier* stammte von Schleicher & Schüll. Es zeigte sich, daß die guten Sorten gebraucht werden können. Um aber die Eigenfluorescenz des Papiers, die störend wirkt, weitgehendst auszuschließen, wurde Nr. 2190 benutzt, das praktisch kaum bläuliche Fluorescenz aufweist. In diesem Zusammenhang mag interessieren, daß die Fluorescenz von Nr. 597, 598 und auch 2190 unter längerem Einfluß (1 Std) der unfiltrierten Gesamtstrahlung des Quarzbrenners zunimmt, im Gegensatz zu bisherigen allgemeinen Erfahrungen[12].

Das Antüpfeln der Papiere mit stärkeren Lösungen von Natriumcarbonat, Natriumborat und Natronlauge hat das Auftreten einer relativ sehr kräftigen bläulichen Fluorescenz zur Folge, ein Umstand, der bei der Anwendung des Folinschen Reagenses stören muß.

5. *Wirkung der Alkalien.* Es traten aber nicht nur Störungen dieser Art auf Papier ein, sondern auch in wäßriger Lösung. Mit alkalischen Lösungen, wie starkem Ammoniak, Natronlauge usw. allein zeigte sich Fluorescenz der Lösung nach Zugabe der Reagenslösung. Eine Ausnahme unter den schwach alkalisch reagierenden Verbindungen wurde im Monoäthanolamin gefunden, dessen wäßrige Lösungen keine blaue Papier- oder Reagenslösungsfluorescenz hervorruft. Das handelsübliche Monoathanolamin ist vor der Anwendung im Vakuum zweimal zu destillieren.

6. Folins *Reagens.* Das Na-Salz der 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsäure war von E. Merck. Die Lösung von 0,1 g in 100 ml destilliertem Wasser wurde stets *frisch* bereitet.

7. *Ausführung.* Die Versuche führten zu folgender Methodik: Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit einem oder mehreren Tropfen einer Lösung von 5,7 g Monoathanolamin in 100 ml Wasser auf p_H 7,5 eingestellt. Den p_H-Wert prüft man mit Lyphanpapier, was in diesem Fall genügt. Mit der so vorbereiteten Lösung tüpfelt man Schleicher & Schüll-Papier Nr. 2190 an und trocknet den Tüpfel 3—4 min lang, gegebenenfalls unter Mithilfe eines Föhns, wobei größerer Abstand von seiner Austrittsöffnung zu wahren ist. Auf den so eingetrockneten Tüpfel bringt man 1 Tr. der frisch bereiteten Reagenslösung und trocknet auch diesen ein. Hierauf betrachtet man den Tüpfel unter der Analysenquarzlampe. Eine weißblaue Fluorescenz zeigt Ascorbinsäure oder die erwähnten HS-Verbindungen an, während die übrigen Verbindungen keine Fluorescenz aufweisen. Das gleiche gilt von destilliertem Wasser, das mit einer Spur Monoäthanolamin auf p_H 7,5 gebracht und ebenso geprüft wurde. Diese Blindprobe ist *grundsätzlich parallel* auszuführen, wie es sich auch empfiehlt, die Fluorescenz des nicht mit Reagens betüpfelten Flecks der zu prüfenden Lösung zu beobachten. Die Erfassungsgrenze und Grenzkonzentration beim Tüpfelnachweis auf Filtrierpapier sind relativ gering, obwohl aus Gründen der Adsorption mit höherer Empfindlichkeit gerechnet werden müßte. Wahrscheinlich hängt diese relative Unempfindlichkeit mit der Trocknung des Tüpfels und dem Verhältnis der Prüf- und Reagenslösungsmengen (von beiden je 1 Tr.) zusammen. Eine hohe Empfindlichkeitssteigerung bietet die Ausführung des Nachweises in Lösung. Man versetzt 1 ml der Prüflösung (p_H 7,5 wie oben) im Reagensglas nach Beobachtung einer etwaigen Eigenfluorescenz (die übrigens bei den reinen Substanzen nie festgestellt werden konnte) mit 1 Tr. des Reagenses, zweckmäßig unter der Analysenquarzlampe, und zugleich als Blindprobe Wasser, das mit einer Spur Monoäthanolaminlösung auf p_H 7,5 gebracht worden war. Diese Blindprobe ist

wichtig, besonders für den Nachweis der Substanzen in stark verdünnten Lösungen. Die Blindprobe zeigt nach Zugabe des Reagenstropfens zunächst eine schwache, grünlichbläuliche Fluorescenz, die aber, vornehmlich beim Schütteln des Reagensglases, in ganz kurzer Zeit verschwindet. Ist z. B. Ascorbinsäure vorhanden, so bildet sich sofort eine weißlichbläuliche Fluorescenz aus, die sich durch diese Nuance von der der Blindprobe unterscheidet, ferner noch dadurch, daß sie wesentlich länger beim Schütteln bestehen bleibt und beim Verdünnen mit Wasser nicht verschwindet. Ein Fehlurteil erscheint unmöglich.

Tabelle 1.

	Nachweis auf Papier		Nachweis in Lösung	
	Erfassungsgrenze i. μg	Grenzkonzentration	Erfassungsgrenze i. μg	Grenzkonzentration
Ascorbinsäure	2,5	1 : 8000	0,5	1 : 2000000
Cysteinhydrochlorid . .	10	1 : 2000	33	1 : 30000
Thioglykolsäure . . .	2	1 : 10000	0,33	1 : 3000000
α-Mercaptopropionsäure	10	1 : 2000	11	1 : 90000
Na-Mercaptobutansulfonat	20	1 : 1000	2	1 : 500000

Aminoessigsäure, Essigsäure, Natriumthiosulfat, Natriumsulfit, Natriumsulfid, Schwefelwasserstoff und Thioharnstoff sowie Disulfide, wie Cystin, liefern keine Reaktion.

Vergleicht man obige Befunde mit den Angaben von F. Feigl und Cardoso einerseits und von Weygand und Csendes andererseits, so scheint es sich bei dem hier mitgeteilten um den bisher empfindlichsten Nachweis für Ascorbinsäure zu handeln. Im Vergleich mit anderen Reaktionen[11] ist auch der Nachweis der Thioglykolsäure als hochempfindlich zu betrachten.

Es wurde versucht, die Ascorbinsäure auch in *Citronensaft* nach der neuen Methode zu erfassen. Hierzu wurde der Saft unverdünnt mit Monoäthanolamin auf p_H 7,5 eingestellt. Der Nachweis war im Tüpfel und im Reagensglas positiv. Die Prüfung auf HS-Verbindungen mit dem sehr empfindlichen Na-Nitroprussiatreagens in der Modifikation nach Fleming (vgl. [11]) war negativ. Ferner wurde unverdünnter Citronensaft (6 ml) mit 10^0_0iger Trichloressigsäurelösung (3 ml) versetzt, einmal filtriert und 1 Std lang zentrifugiert. Die nur noch ganz wenig getrübte Lösung wurde wie vorher auf p_H 7,5 eingestellt. Im filtrierten UV zeigte diese Lösung an sich eine schwache opake Fluorescenz, die beim Verdünnen mit Wasser verschwand, bei Reagenszugabe aber stärker wurde. Beim Verdünnen nach Reagenszusatz blieb die Fluorescenz der Prüflösung erhalten. Citronensäurelösung von höherer Konzentration zeigt schwach bläuliche, beim Verdünnen verschwindende geringe Fluorescenz, Trichloressigsäure überhaupt keine; mit dem Reagens tritt keine Fluorescenz auf.

Zusammenfassung.

Es wird ein neuer empfindlicher luminescenzanalytischer Nachweis von Ascorbinsäure, Cystein, Thioglykolsäure, α-Mercaptopropionsäure und Na-mercaptobutansulfonat beschrieben und auf Citronensaft angewandt.

Literatur.

Kořistek, S., and Ž. Procházka: Chem. Listy **45**, 272 (1951); vgl. diese Z. **138**, 383 (1953). — [2] Vgl. auch Ž. Procházka and S. Kořistek: Chem. Listy **45**, 274 (1951); vgl. diese Z. **138**, 383 (1953). — [3] Weygand, F., u. E. Csendes: Chem. Ber. **35**, 45 (1951); vgl. diese Z. **136**, 380 (1952). — [4] Siehe Feigl, F.: „Qualitative Analysis by Spot Tests", S. 420/21, Elsevier Publishing Comp., Inc. 1947. — [5] Folin, O., and H. Wu: J. biol. Chemistry **51**, 377 (1922); vgl. diese Z. **66**, 203 (1925). — [6] Sullivan, M. S.: Publ. Health Rep. **44**, 1421 (1929). — [7] Zit. nach V. Meyer u. P. Jacobson: „Lehrbuch der organischen Chemie", 2. Bd., II., S. 372, Leipzig 1903. — [8] Bongartz, J.: Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 478 (1888). — [9] Desha, L. J., R. E. Sherrill and L. M. Harrison: J. Amer. chem. Soc. **48**, 1493 (1926); vgl. diese Z. **76**, 448 (1929). — Zit. nach P. W. Danckwortt: „Luminiscenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht", 5. Aufl., S. 58, Leipzig 1949. — [10] Lovén, J. M.: J. prakt. Chem. (2) **29**, 366 (1884); **47**, 174 (1893); **78**, 65 (1908). — [11] Freytag, H.: diese Z. **138**, 259 (1953). — [12] Vgl. P. W. Danckwortt[9], S. 27, 28.

Dr. H. Freytag, Fulda, Löherstraße 13.

Aus dem Universitätsinstitut für Lebensmittelchemie, Frankfurt a. M.

Künstliche Farbstoffe und Fermentreaktionen.

5. Mitteilung*.

Der Einfluß auf die Katalase.

Von

W. Diemair und K. Boekhoff.

Mit 7 Textabbildungen.

(Eingegangen am 22. April 1953.)

Im Zellgeschehen kommt den Oxydationsenzymen eine große Bedeutung zu, insbesondere der Katalase und der Peroxydase, zwei Fermenten von spezifischer Wirkung. Sie sind weit verbreitet im Tier- und Pflanzenreich. Die Katalase ist hauptsächlich in der Leber, dann in den Nieren der Säugetiere und im Fettgewebe zu finden, in der Muskulatur dagegen weniger. Das Optimum ihrer Wirkung liegt bei etwa $p_H = 7$. Sie ist ein Fermenthämin vom Molekulargewicht 225000 mit einem Eisengehalt von 0,09% und greift nur ein einziges Substrat an, das Wasserstoffperoxyd, nicht dagegen andere Peroxyde. Ihre Spezifität ist somit scharf ausgeprägt. Sie bewirkt die Zerlegung von Wasserstoffperoxyd in Wasser und Sauerstoff. Hierauf beruht auch ihre Funktion im Organismus. Wenn man annimmt, daß die biologische Oxydation eine Dehydrierung nach Wieland ist, bei der der molekulare Sauerstoff als Wasserstoffacceptor dient, so ergibt sich als erstes Reaktionsprodukt nicht Wasser, sondern

---

* 1. und 2. Mitteilung: Diemair, W., u. H. Häusser: Z. Unters. Lebensmittel **92**, 165, 403 (1951). — 3. und 4. Mitteilung: Diemair, W., u. K. Boekhoff: diese Z. **139**, 25, 35, (1953).

H_2O_2. Dieses ist ein schweres Gewebegift und würde alle Lebensvorgänge zum Stillstand bringen, wenn nicht bei jeder biologischen Oxydation der Wirkung der Dehydrase die Wirkung der Katalase folgte.

Auf Grund dieser Tatsache war es interessant, festzustellen, wie sich die künstlichen Farbstoffe gegen das Ferment Katalase verhalten.

Die Katalase läßt sich leicht von den Zellen abtrennen und in Lösung bringen. Als pflanzliches Ausgangsmaterial können Hefe[1], Steinpilze[2] und Spinat[3] dienen. Da die pflanzliche Katalase sehr empfindlich gegen mechanische Einwirkungen ist, z. B. Schütteln, Filtrieren usw., wird für Untersuchungen Katalase meistens aus tierischem Material gewonnen, und zwar aus der Leber. Am besten eignet sich Pferdeleber, aus der bis jetzt die reinsten Präparate erhalten wurden. Im Vergleich zur Ochsenleber geht von vornherein wenig Ballasteiweiß in den Extrakt. Weiterhin ist die Pferdeleberkatalase gegen mechanische Einwirkungen vollkommen unempfindlich. Darstellungsverfahren von Pferdeleberkatalase wurden von K. Zeile[4], S. Hennichs[5], H. Euler[6], K. Agner[7] sowie H. Battelli und K. Stern[8] ausgearbeitet.

Für die folgenden Versuche wurde die Katalase aus Pferdeleber in Anlehnung an die Angaben von Bertho-Grassmann[9] dargestellt: 0,2 kg der feingemahlenen Pferdeleber werden mit 200 ml Wasser durch 1stündiges Schütteln in der Schüttelmaschine extrahiert. Die Lösung wird mit dem halben Volumen Alkohol unter Kühlung gefällt und die Fällung der Eiweißstoffe durch Zentrifugieren abgetrennt. Die Restlösung wird dann mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt; zur Entfernung des Hämoglobins und weiteren Eiweißes werden außerdem 100 ml Chloroform hinzugefügt. Nach kurzem Schütteln wird die entstandene Emulsion zentrifugiert, wobei sich das denaturierte Hämoglobin zwischen Chloroform und wäßriger Schicht als fester Kuchen abscheidet. Die gelblich gefärbte Lösung enthält die gesamte Aktivität. Auf die Herstellung eines Trockenpulvers wurde verzichtet, da diese so hergestellte Lösung den Anforderungen vollkommen genügte. Nach 2 Monate langer Aufbewahrung im Kühlschrank war der aktive Enzymgehalt noch konstant.

Die Bestimmung der Katalase aus Gewebeauszügen geschieht am besten volumetrisch durch Messung des entstehenden Sauerstoffs. Diese Methode ist den anderen vorzuziehen, da bei der Permanganat-[10] und Jodmethode[11] die Begleitstoffe des Gewebeauszuges störend wirken und Kontrollproben notwendig machen. Andererseits muß man auch damit rechnen, daß in Gewebeauszügen außer der Katalase noch andere katalytisch wirkende Stoffe vorhanden sind, die mit Wasserstoffperoxyd reagieren können (wie z. B. Hämoglobin und seine Derivate). Somit kann die verbrauchte Wasserstoffperoxydmenge nicht als absolutes Maß der Katalasewirkung betrachtet werden, während hingegen der entwickelte gasförmige Sauerstoff ausschließlich der Katalasetätigkeit zugeschrieben werden muß. Dabei ist weiter zu berücksichtigen, daß die Eigenfarbe der Farbstoffe bei der Jod- und Permanganatprobe sehr störend wirken würde.

Aus diesen Gründen erwies sich als Testmethode das volumetrische Verfahren nach H. Bastelli-Stern[12] in einer für die vorliegenden Zwecke abgeänderten Form als sehr gut geeignet (W. Diemair und K. Zerban[13]).

Die hierfür verwendete Apparatur (Abb. 1) besteht aus einem ERLENMEYER-Kolben, einer Bürette und einem Eudiometer. Das Reaktionsgefäß, der ERLENMEYER-Kolben, ist auf einer Schüttelvorrichtung befestigt. Der Kolben ist durch einen doppelt durchbohrten Gummikorken verschlossen. Durch die eine Bohrung führt ein kurzes Glasrohr, welches mittels einer etwa 10 cm langen Gummischlauchverbindung mit der Bürette, die zur Aufnahme der 0,3 ml Wasserstoffperoxydlösung dient, verbunden ist. Durch die andere Bohrung des Stopfens führt ebenfalls ein kurzes Glasrohr, das mittels einer etwa 50 cm langen Gummischlauchverbindung mit dem oberen Ende des Eudiometers verbunden ist. Dieses ist mit Wasser gefüllt und dient zur Messung der entwickelten Sauerstoffmenge.

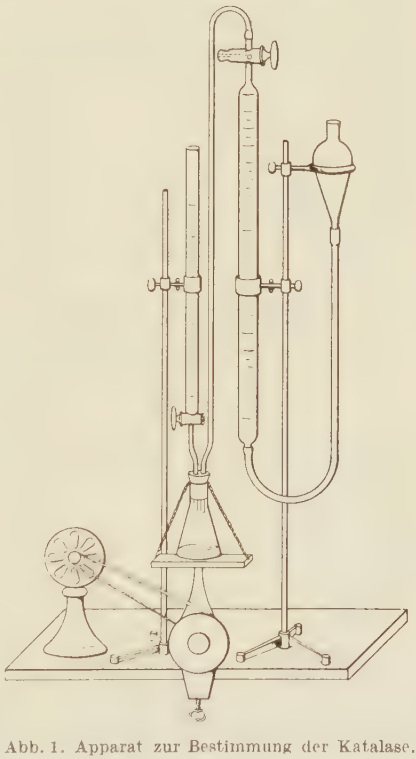


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung der Katalase.

Zur Anwendung kamen die wasserlöslichen Azo-, die heterocyclischen Chinon-, die Triphenylmethanfarbstoffe und Nigrosin in wäßriger Lösung und die fettlöslichen Azofarbstoffe in alkoholischer Lösung. Vorversuche ergaben, daß Alkohol in der angewandten Menge bis zu 3 ml keinen störenden Einfluß auf die Katalasereaktion verursacht.

Arbeitsgang. 0,5 ml des wie oben angegeben dargestellten Gewebeauszuges werden mit 25 ml 1/15 mol Phosphatpuffer ($p_H = 6{,}9$) gemischt und auf 100 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt. 5 ml dieser erhaltenen Lösung, 2 ml 1/15 mol Phosphatpuffer ($p_H = 6{,}9$) und 3 ml Farbstofflösung verschiedenster Konzentrationen werden in den ERLENMEYER-Kolben pipettiert. Der Blindversuch erhält anstelle der Farbstofflösungen 3 ml destilliertes Wasser. Der Kolben wird gut verschlossen, auf dem Schüttelapparat befestigt und mit dem Eudiometer verbunden. Der Schüttelapparat wird in Bewegung gesetzt, und wenn das Gasvolumen im Eudiometer sich nicht mehr ändert, wird durch entsprechende Drehung des Dreiweghahnes Druckgleichheit mit der Umgebung hergestellt und darauf das Eudiometer mit dem Reaktionsgefäß erneut verbunden. Aus der Bürette läßt man 5 ml der 0,3 mol H_2O_2-Lösung, der in 100 ml 25 ml Phosphatpuffer ($p_H = 6{,}9$) zugesetzt ist, in das Reaktionsgefäß einfließen und mißt die entwickelte Gasmenge im Abstand von 15—30 sec 3 min lang. Die Gasentwicklung hört meistens nach 1—2 min auf, so daß angenommen werden kann, daß innerhalb von 3 min die Reaktion beendet ist.

Selbstverständlich muß die durch das Einfließen der 0,3 mol H_2O_2-Lösung verursachte Gasverdrängung in Betracht gezogen und vom gesamten Gasvolumen in Abzug gebracht werden.

Tabelle 1. *Der Einfluß der Azofarbstoffe auf Katalase.*

Farbstoff	mg Farbstoff in ml	ml Sauerstoff bei 20° C und 760 mm nach 15 sec	nach 30 sec	nach 1 min	nach 2 min	nach 3 min
Blindversuche ohne Farbstoff	—	18,0	20,0	21,2	21,4	21,4
Bordeaux R	30	18,0	20,0	21,2	21,4	21,4
Brillantschwarz	30	18,2	20,0	21,2	21,4	21,6
Cochenillerot A	30	18,1	20,0	21,1	21,6	21,6
Echtgelb extra	30	18,2	20,0	21,1	21,6	21,6
Echtrot E	30	18,0	20,0	21,2	21,3	21,4
Gelb 27175	30	18,0	20,0	21,2	21,3	21,4
Naphtholrot S	30	18,0	20,0	21,1	21,4	21,5
Orange GG conc.	30	18,1	20,0	21,0	21,5	21,5
Orange SXX	30	18,0	20,0	21,2	21,4	21,4
Ponceau 6 R	30	18,2	20,2	21,0	21,2	21,5
Tartrazin XX	30	18,2	20,2	21,0	21,3	21,5
Thiazinbraun R	30	18,0	20,0	21,2	21,4	21,4
Buttergelb	30	18,0	20,0	21,2	21,4	21,4
Ceresorange	30	18,0	20,0	21,2	21,4	21,4

Tabelle 2. *Der Einfluß der heterocyclischen Chinon-, Triphenylmethanfarbstoffe und von Nigrosin auf Katalase.*

Farbstoff	mg Farbstoff in 10 ml	ml Sauerstoff bei 20° C und 760 mm nach 15 sec	nach 30 sec	nach 1 min	nach 2 min	nach 3 min
Blindversuche ohne Farbstoff	—	18	20,0	21,2	21,4	21,4
Erythrosin	30	18	20,2	21,0	21,4	21,5
Rhodamin B	30	18	20,2	21,0	21,4	21,5
Rhodulinorange NO	30	18	20,0	21,2	21,4	21,4
Lichtgrün SF	30	18	20,1	21,2	21,4	21,4
Patentblau AE	30	18	20,0	21,0	21,4	21,4
Nigrosin	30	18	20,0	21,2	21,5	21,5

Nach jedem Versuch wurde der p_H-Wert mit der Chinhydronelektrode gemessen, um Versuchsfehler zu vermeiden. Es wurden von jedem Farbstoff 3 Parallelversuche ausgeführt und die Werte gemittelt (Tab. 1 u. 2).

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß sämtliche angewandten Farbstoffe trotz der hohen Konzentration (3 g l) *keinen* hemmenden Einfluß auf die Katalase ausüben.

2. Der Einfluß der reduktiven Spaltstücke und Komponenten auf Katalase.

Nach Untersuchungen von R. Mayer[14] werden die Azofarbstoffe im Organismus mehr oder weniger leicht an der Azobrücke reduktiv unter Bildung der entsprechenden Aminoverbindung gespalten. So war die Frage naheliegend, ob vielleicht diese Spaltstücke eine inhibierende Wirkung auf die Katalase ausüben. Aus diesem Grunde wurden die einzelnen Spaltstücke und Komponenten der Farbstoffe auf ihren hemmenden Einfluß untersucht.

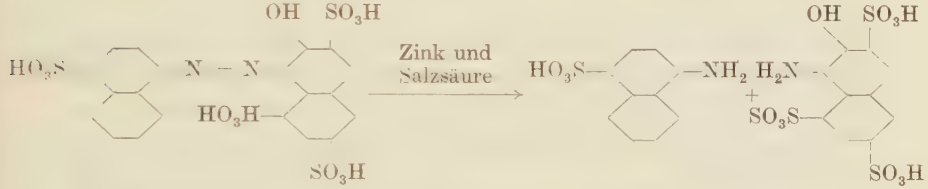
Die reduktive Spaltung verläuft nach folgender Gleichung:

$$R_1—N=N—R_2 + 4\,H = R_1—NH_2 + H_2N—R_2,$$

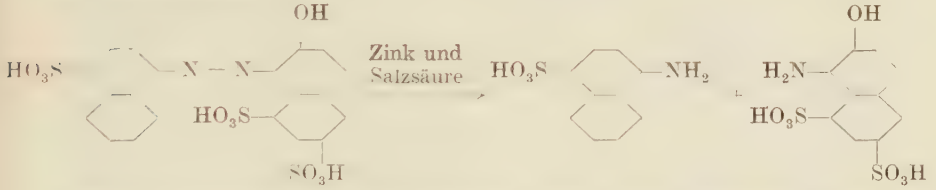
wobei R_1 und R_2 substituierte oder unsubstituierte Benzol- oder Naphthalinreste darstellen.

Diejenigen Azofarbstoffe, die als Kuppelungskomponenten Naphtholsulfonsäure enthalten, liefern bei der reduktiven Spaltung Aminonaphtholsulfonsäuren. Zur Darstellung wurden folgende Farbstoffe reduziert: *Ponceau 6 R, Cochenillerot A, Naphtholrot S und Echtrot E.*

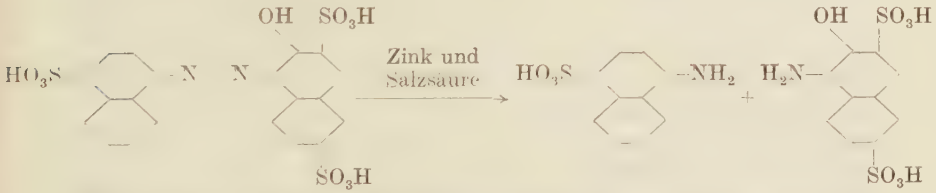
Der Farbstoff *Ponceau 6 R* wird hydrierend aufgespalten zu Naphthionsäure und 1-Amino-2-naphthol-3,6,8-trisulfonsäure:



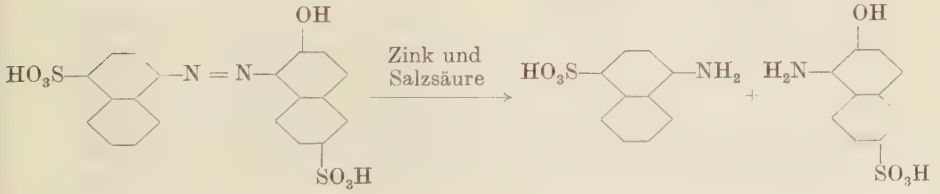
Aus *Cochenillerot A* entsteht Naphthionsäure und 1-Amino-2-naphthol-6,8-disulfonsäure:



Naphtholrot S wird zu Naphthionsäure und 1-Amino-2-naphthol-3,6-disulfonsäure aufgespalten:



Aus *Echtrot E* erhält man Naphthionsäure und 1-Amino-2-naphthol-6-sulfonsäure:



Die Reduktion wird mit 12,5%iger Salzsäure und Zinkgranulat bei Zimmertemperatur durchgeführt. Man fügt solange Zink und Salzsäure zu der wäßrigen Farbstofflösung hinzu, bis eine Entfärbung eingetreten ist. Je nach der Farbstoffkonzentration kann dies bis zu mehreren Stunden dauern. Nach vollständiger Reduktion filtriert man von der ausgeschiedenen Naphthionsäure ab, die nach J. Eisenbrand[16] identifiziert wird. Zur Entfernung des Zinks versetzt man das Filtrat mit Ammoniak, bis die Lösung nur noch ganz schwach sauer reagiert, erhitzt auf dem Wasserbad, gibt Ammoniumphosphat hinzu und filtriert nach einigem Stehenlassen das ausgeschiedene Zinkammoniumphosphat ab. Das Filtrat enthält jeweils die entsprechenden Aminonaphtholsulfonsäure.

Die Substanzen kamen in wäßriger oder alkoholischer Lösung verschiedenster Konzentrationen zur Anwendung Nach jedem Versuch wurde wieder der p_H-Wert mit der Chinhydronelektrode gemessen.

Die angegebenen Werte sind Mittelwerte von 4 Bestimmungen und in Tab. 3 und 4 festgehalten.

Tabelle 3. *Der Einfluß der bei der reduktiven Spaltung entstehenden Aminoverbindungen auf Katalase.*

Aminoverbindung	mg in 10 ml	ml Sauerstoff bei 20° C und 760 mm				
		nach 15 sec	nach 30 sec	nach 1 min	nach 2 min	nach 3 min
Blindwert	—	18,0	20,0	21,2	21,4	21,4
Anilin	20	16,4	18,6	21,2	21,4	21,4
„	30	13,0	16,0	18,4	20,8	20,8
„	40	12,4	15,0	17,2	20,2	20,6
„	50	11,4	12,4	16,4	19,0	20,0
Dimethyl-p-phenylendiamin	0,5	5,8	7,8	11,0	16,0	19,0
„ „	1	3,2	4,4	7,0	11,0	14,6
„ „	3	1,6	2,2	2,8	5,8	9,0
„ „	8	1,4	1,8	2,6	4,2	5,8
„ „	15	1,2	1,2	2,0	3,2	4,2
„ „	20	0,6	1,0	1,8	2,8	4,0
1-Amino-2-naphthol-6-sulfonsäure (Na-Salz)	30	18,0	20,0	21,2	21,4	21,4
1-Amino-2-naphthol-3,6-disulfonsäure (Na-Salz)	30	18,0	20,0	21,1	21,3	21,4
1-Amino-2-naphthol-6,8-disulfonsäure (Na-Salz)	30	18,0	20,0	21,3	21,5	21,5
1-Amino-2-naphthol-3,6,8-trisulfonsäure (Na-Salz)	30	18,0	20,0	21,2	21,4	21,4
1-Naphthylamin	5	15,4	17,4	20,4	21,4	21,4
„	10	14,6	16,6	19,6	21,0	21,0
„	20	12,4	15,4	18,0	21,0	21,0
„	30	11,6	13,8	16,8	19,0	19,0
Naphthionsäure (Na-Salz)	30	18,0	20,0	21,1	21,3	21,4
Sulfanilsäure (Na-Salz)	30	18,0	20,0	21,2	21,4	21,4

Tabelle 4. *Der Einfluß einiger Farbstoffkomponenten auf Katalase.*

Farbstoffkomponente	mg in 10 ml	ml Sauerstoff bei 20° C und 760 mm nach 15 sec	nach 30 sec	nach 1 min	nach 2 min	nach 3 min
Blindwert	–	18,0	20,0	21,2	21,4	21,4
m-Aminophenol	10	14,8	17,8	19,8	20,6	21,0
„	20	11,2	13,8	16,4	19,4	20,0
„	30	9,6	12,8	15,8	18,6	19,2
„	40	8,8	11,0	14,4	17,0	18,6
Azobenzol	30	18,0	20,0	21,2	21,4	21,4
α-Naphthol	10	12,0	15,0	18,0	20,8	21,4
„	20	10,6	13,2	16,4	19,0	21,0
„	30	9,6	11,8	15,4	18,2	20,0
„	40	9,0	11,4	14,0	17,8	19,4
β-Naphthol	10	12,4	14,4	17,8	20,4	21,0
„	20	10,2	14,0	16,0	19,4	20,6
„	30	10,0	12,2	16,4	19,0	20,2
„	40	9,8	12,0	16,0	18,0	20,0
2-Naphthol-6-sulfonsäure (Na-Salz)	30	18,0	20,0	21,2	21,4	21,4
2-Naphthol-3,6-disulfonsäure (Na-Salz)	30	18,0	20,0	21,1	21,3	21,3
2-Naphthol-6,8-disulfonsäure (Na-Salz)	30	18,0	20,0	21,2	21,4	21,4
2-Naphthol-3,6,8-trisulfonsäure (Na-Salz)	30	18,0	20,0	21,3	21,5	21,5
Resorcin	0,1	15,8	18,8	21,2	21,4	21,4
„	0,5	10,4	13,2	17,0	20,6	21,4
„	1	8,4	10,4	13,6	18,6	20,0
„	5	3,2	4,6	6,6	10,8	14,6
„	10	1,4	2,2	3,6	6,2	8,8
„	20	0,8	1,2	2,0	3,4	5,0
Phthalsäure	30	18,0	20,0	21,2	21,4	21,4

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß *Anilin*, *Dimethyl-p-phenylendiamin*, *α-Naphthylamin*, *m-Aminophenol*, *α-*, *β-Naphthol* und *Resorcin* die Katalasereaktion hemmen. Die stärkste Inhibitorwirkung zeigen *Resorcin* und *Dimethyl-p-phenylendiamin*, sie sind schon wirksam ab einer Konzentration von 10–15 mg/l (Abb. 4 u. 7).

α-Naphthylamin (Abb. 3) verursacht eine Hemmung ab 5 mg, die beiden *Naphthole* (Abb. 5) und *m-Aminophenol* (Abb. 6) erst ab 10 mg. Dies entspricht einer Konzentration von 500–1000 mg/l. *Anilin* zeigt hier den schwächsten Einfluß (Abb. 2), es hemmt ab 2 mg in der angewandten Versuchsanordnung.

Die Farbstoffkomponenten, die Naphtholsulfonsäuren (Na-Salz) und die bei der reduktiven Spaltung der Farbstoffe entstehenden Aminonaphtholsulfonsäuren, Naphthionsäure und Sulfanilsäure (Na-Salz) üben *keinen* Einfluß auf die Katalase aus, ebenso Phthalsäure und Azobenzol nicht.

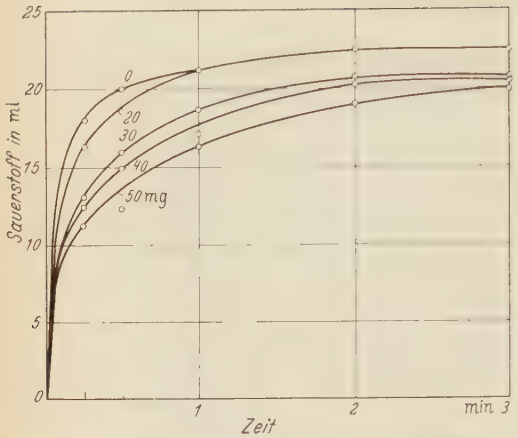


Abb. 2. Hemmung der Katalase durch Anilin.

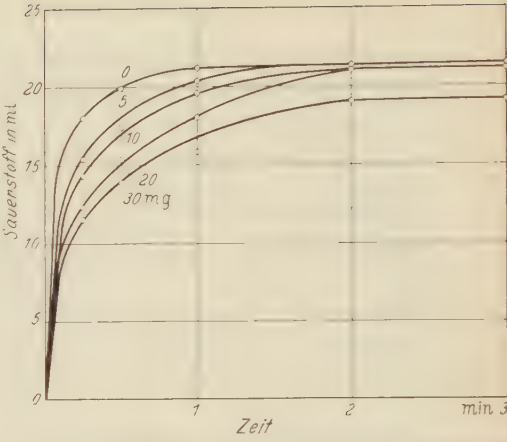


Abb. 3. Hemmung der Katalase durch α-Naphthylamin

Abb. 4. Hemmung der Katalase durch Resorcin.

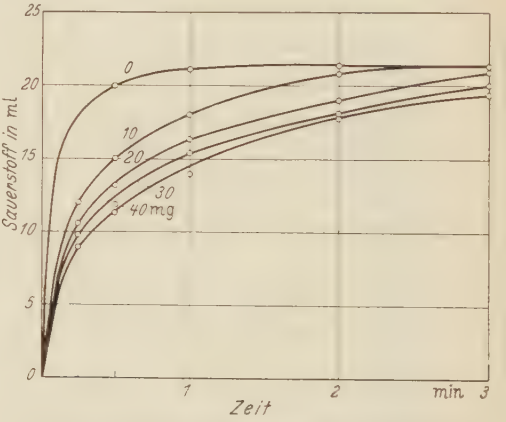


Abb. 5. Hemmung der Katalase durch α-Naphthol.

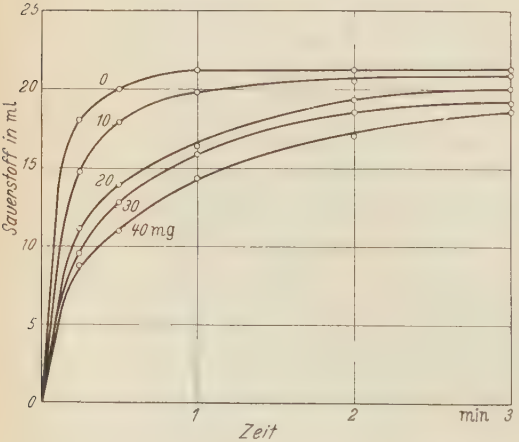


Abb. 6. Hemmung der Katalase durch m-Aminophenol.

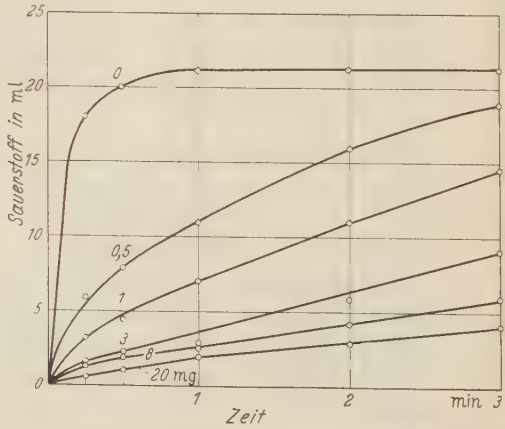


Abb. 7. Hemmg. d. Katalase d. Dimethyl-p-phenylendiamin.

Zur besseren Übersicht wurden die wirksamsten Substanzen in Tab. 5 mit ihrer prozentualen Hemmwirkung festgehalten:

Tabelle 5.

Hemmung der Katalase durch Inhibitoren in Prozenten. (Konzentration 20 mg/10 ml.)

Inhibitor	Prozentuale Hemmung nach 15 sec	nach 30 sec	nach 1 min	nach 2 min	nach 3 min
Anilin	9	7	0	0	0
Dimethyl-p-phenylendiamin	97	95	91	97	81
α-Naphthylamin	31	23	15	2	2
m-Aminophenol	38	31	23	9	6
α-Naphthol	41	34	23	11	2
β-Naphthol	43	30	25	9	3
Resorcin	96	94	90	84	77

Hieraus ist deutlich zu ersehen, daß *Dimethyl-p-phenylendiamin* und *Resorcin* am stärksten die Katalase hemmen. Sie verursachen in 3 min noch eine 77—80%ige Hemmung, während die anderen Inhibitoren nach dieser Zeit nur noch einen geringen Einfluß zeigen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Deutung der Katalasehemmung: Die Ergebnisse der Arbeiten von H. Theorell u. Mitarb.[17] über den Einfluß von Cyanid auf Katalase brachten eine Deutung der Inhibitorwirkung auf Katalase. Sie sind der Ansicht, daß eine koordinative Bindung zwischen Katalase und Inhibitor besteht, die stabiler ist als die Bindung von Wasserstoffperoxyd an das Ferri-Ion der Katalase. Es ist daher verständlich, daß durch die bevorzugte Bindung der Inhibitoren der Zerfall von Wasserstoffperoxyd unterbrochen wird und es so zu einer Hemmung der Katalasereaktion kommt.

Das cancerogen wirkende *Buttergelb* Dimethylaminoazobenzol soll in vivo hydrierend aufgespalten werden zu Anilin und Dimethyl-p-phenylendiamin[20]:

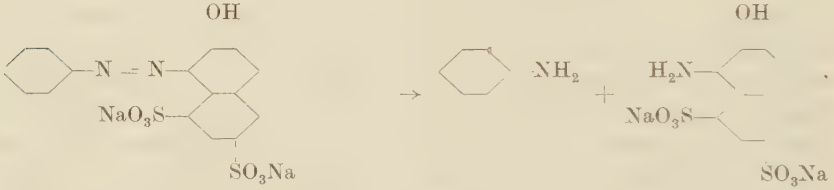
Wie aus Tab. 3 und Abb. 1 und 2 zu ersehen ist, hemmen diese beiden Spaltstücke die Katalase, und zwar *Dimethyl-p-phenylendiamin* in viel stärkerem Maße als *Anilin*.

L. Horner u. C. Betzel[18] untersuchten eine Reihe von Aminen auf ihre inhibierende Wirkung und fanden, daß diejenigen Diamine wirksame Inhibitoren der Katalase sind, welche durch Oxydation über

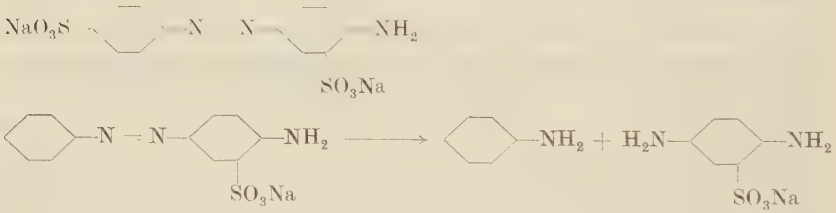
Merichinone in o- oder p-Chinone umgewandelt werden können und demnach eine besonders labile Elektronenanordnung besitzen. Aus diesem Grund ist Anilin auch weniger wirksam als Dimethyl-p-phenylendiamin. Nach R. Kuhn u. Beinert[19] hemmen die Oxydationsprodukte des Dimethyl-p-phenylendiamins, das Wursterssche Rot und das p-Chinon, die Carboxylase. Hieraus ist zu folgern, daß die Spaltstücke des Buttergelbes zwei Fermente im Stoffwechselgeschehen hemmen können, nämlich die Katalase und die Carboxylase.

Ob die cancerogene Wirkung des *Buttergelbes* mit der Hemmung der genannten Fermentreaktionen durch die Spaltstücke etwas zu tun hat oder dem ganzen Farbstoffmolekül zukommt, konnte bis heute noch nicht mit Sicherheit experimentell entschieden werden. Neuere Ergebnisse über Fütterungsversuche an Ratten mit Methylsubstitutionsprodukten des Dimethylaminoazobenzols von J. A. Miller[20], H. G. Crebtree[21] und H. Druckrey[22], nach denen weniger die Konzentration des Farbstoffes als vielmehr das Produkt aus Konzentration und Zeit für die Carcinogenese von Bedeutung ist, deuten eher darauf hin, daß es der ungespaltene Farbstoff ist, der cancerogen wirkt.

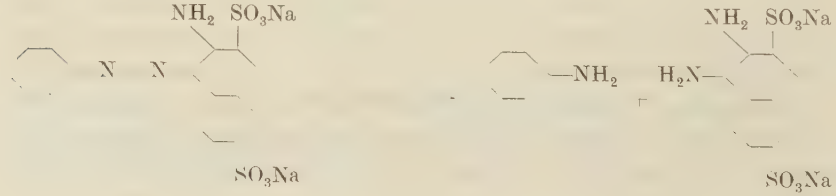
Weiter entsteht die *Anilinkomponente* bei der reduktiven Spaltung von *Orange GG:*



von *Echtgelb extra* (einem Gemisch von Aminoazobenzoldisulfonsäure mit Aminoazobenzolmonosulfonsäure) (Na-Salz):

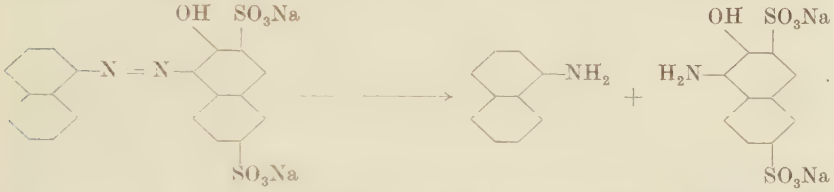


von *Gelb 27 175:*



und von *Ceresorange:*

Die beiden Amine, *m-Aminophenol* (Abb. 6) und *α-Naphthylamin* (Abb. 3) verursachen ebenfalls eine Hemmung der Katalase; letzteres entsteht bei der Spaltung von *Bordeaux R:*



Hierzu ist erwähnenswert, daß das β-Naphthylamin[23] cancerogene Eigenschaften besitzt, α-Naphthylamin sehr wahrscheinlich nicht.

Der Farbstoff *Rhodamin B* ist ein Tetraäthyldiamino-o-carboxyphenylanthenchlorid, der kondensiert wird aus Phthalsäureanhydrid und Diäthyl-m-aminophenol. Der Inhibitor, m-Aminophenol, ist trotzdem nicht von großer Bedeutung, da er wohl kaum im Organismus durch irgendwelchen Abbau des *Rhodamin B* entstehen kann.

Resorcin (Abb. 4), das eine große Hemmung auf die Katalasereaktion ausübt, ist in dem fettlöslichen Farbstoff *Ceresorange* enthalten. *Ceresorange* besitzt also in seinem Aufbau zwei Fermentgifte: *Anilin* und *Resorcin*, übt aber als ganzes Molekül keinen Einfluß auf die Katalasetätigkeit aus. Bei der reduktiven Spaltung entsteht 1-Amino-2,4-Dioxybenzol, welches zwar nicht untersucht wurde, das aber mit großer Wahrscheinlichkeit sich ähnlich wie Resorcin verhalten dürfte.

Aus diesen experimentellen Befunden kann man schließen, daß jene Farbstoffe, die in ihrem Aufbau aromatische Amine enthalten, wie *Orange GG* conc., *Echtgelb* extra, *Gelb 27 175*, *Bordeaux R* und *Ceresorange*, sich im Organismus ungünstig auswirken können, da bei der Aufspaltung der Farbstoffe mit dem Auftreten der entsprechenden Basen gerechnet werden muß, die nach den oben besprochenen Versuchsergebnissen eine Hemmung der Katalasereaktion hervorrufen. Hierdurch könnte es im Organismus zu Anhäufungen von Wasserstoffperoxyd kommen, das ein schweres Gewebegift ist. Wenn auch die aromatischen Amine zum Teil nur bei einer hohen Konzentration wirksam sind (bei 500 bis 1000 mg l, was einer 10- 20fachen Menge des bei normaler Färbung zugesetzten Farbstoffes entspricht), so muß man berücksichtigen, daß nicht nur große Einzeldosen, sondern auch kleine Dosen, über eine lange Zeit gegeben, schädlich wirken können.

G. Hecht u. H. Wingler[23] untersuchten die wasserlöslichen Farbstoffe auf den sogenannten Heinz-*Körperchen*-Test. Darunter versteht man eine morphologisch erkennbare Veränderung der Erythrocyten. Sie fanden, daß bei Verfütterung von Farbstoffen an Katzen und zum Teil an Ratten jene Farbstoffe, die als Komponenten aromatische Amine enthalten, zu einer starken Vermehrung der Heinz-*Körperchen* führten. Weiter besitzen die aromatischen Amine auf Grund ihres schwach basischen Charakters häufig cancerogene Wirksamkeit. Wenn auch der Nachweis für die cancerogene Wirkung dieser Spaltstücke tierexperimentell nicht einwandfrei erbracht ist, so wäre es doch ratsam, auf Grund der anderen beschriebenen schädlichen Eigenschaften solche Basen im Aufbau von Lebensmittelfarbstoffen zu vermeiden. Hierüber wurde schon von G. Hecht u. A. Wingler[23] berichtet. Sie wollen alle in Frage kommenden Farbstoffe in der Weise aufbauen, daß in jeder Komponente eine wasserlösliche Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten ist, so daß bei der reduktiven Spaltung keine freien Amine mehr gebildet werden können.

Literatur.

[1] Bach, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1756 (1903). — [2] Zeile, K.: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **195**, 39 (1931). — [3] Golston, A. W., R. K. Bonnichsen u. D. Arnon: Acta chem. scand. **5**, 781 (1951). — [4] Zeile, K.: Ergebn. Enzymforsch. **3**, 265 (1934). — [5] Hennichs, S.: Biochem. Z. **145**, 286 (1924). — [6] Euler, H., u. R. Josephson: Liebigs Ann. Chem. **452**, 158 (1927). — [7] Agner, K.: Biochemic. J. **32**, 1702 (1938). — [8] Battelli, H., u. K. Stern: Ergebn. Physiol., biol. Chem., exp. Pharmacol. Bd. **10**, 544. — [9] Bertho-Grassmann: „Biochemisches Praktikum" 1936. — [10] Euler, H., u. K. Josephson: Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1749 (1923). — [11] Jolles, A.: J. biol. Chemistry **101**, 657 (1933). — [12] Battelli, K., u. K. Stern: In Carl Oppenheimer: „Die Fermente und ihre Wirkungen." Bd. III, 1379. — [13] Diemair, W., u. K. Zerban: Z. Unters. Lebensmittel **88**, 58 (1948). — [14] Mayer, R. L.: Arch. Dermatologie, Syphilis **156**, 331 (1928). — [15] Tréfovel, J., u. Mitarb.: C. R. Soc. Biol. Paris **120**, 756 (1936). — [16] Eisenbrand, J.: Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **10**, 215 (1951). — [17] Theorell, H., u. Mitarb.: Experientia (Basel) **4**, 100 (1948). — [18] Horner, L., u. C. Betzel: Liebigs Ann. Chem. **571**, 225 (1951). — [19] Kuhn, R., u. Beinert: Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 904 (1943). — [20] Miller, J. A., u. C. A. Baumann: Cancer Res. **5**, 227 (1945). — [21] Crebtree, H. G.: Brit. med. Bull. **3**, 387 (1949). — [22] Druckrey, H.: Naunyn-Schmiedebergs Arch. exper. Path. Pharmakol. **210**, 137 (1950). — Dtsch. Z. Chir. **264**, 45 (1950). — [23] Hecht, G., u. A. Wingler: Arzneimittel-Forsch. **2**, 192 (1952); A. Wingler: Z. Krebsforsch. **59**, 134 (1953).

Prof. Dr. Dr. W. Diemair, Frankfurt a. M., Paul-Ehrlich-Straße 40.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. Margot Goehring: *Einleitung in die chemische Analyse von* Ludwig Medicus. *I. Band: Qualitative Analyse.* 26. verbesserte Auflage. X, 144 Seiten mit 15 Abbildungen. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden 1952. Preis broschiert DM 5.—

Da der Text der 26. Auflage nur an wenigen Stellen verändert wurde, sei auf die Besprechung der 25. Auflage in dieser Zeitschrift verwiesen[1]. An dieser Stelle mag der Hinweis genügen, daß die „Qualitative Analyse" in neuer Auflage im Buchhandel zu beziehen ist.

Walter Poethke: *Einleitung in die chemische Analyse von* Ludwig Medicus. *II. Band: Kurze Anleitung zur Maßanalyse mit besonderer Berücksichtigung der Vorschriften des DAB. 6 und des Erg. B. 6.* 14. verbesserte Auflage. XII, 292 Seiten mit 8 Abbildungen. Arbeitsgemeinschaft medizinischer Verlage GmbH. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1952. Preis broschiert DM 9.—.

Nach der grundlegenden Umgestaltung der Anleitung gelegentlich der 12. Auflage[2], bei der aber ihr von Medicus gewählter Charakter weitgehend gewahrt blieb, sind in der 14. Auflage Veränderungen in verhältnismäßig geringem Umfange nötig gewesen. Einige neuere Verfahren zur Bestimmung neuzeitlicher pharmazeutischer Produkte wurden aufgenommen, ferner wurden Jod und Jodid mehrfach durch billigere Mittel wie Bromat und Chloramin bzw. durch arsenige Säure ersetzt. Schließlich wurden immer wieder Ergänzungen vorgenommen, wie sie durch die Fortschritte unserer Erkenntnisse nötig wurden.

So liegt das Buch wieder in neuzeitlicher, vor allem die Aufgaben des DAB 6 berücksichtigender Form vor. Das Werk wird sich infolge seiner klaren und übersichtlichen Fassung und seiner weiter ergänzten Literaturhinweise neue Freunde erwerben.

Waldemar Koglin: *Kurzes Handbuch der Chemie. Die Eigenschaften der Elemente und Verbindungen.* II. Teilband, Biz—K. 594 Seiten. Verlag Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1953. Subskriptionspreis DM 49.—.

Unter Hinweis auf die Besprechung des I. Bandes[3], in der auf Inhalt und Zweck dieses Handbuches hingewiesen wurde, sei mitgeteilt, daß nunmehr der II. Band erschienen ist, der die Verbindungen und Elemente mit den Anfangsbuchstaben Biz—K enthält. Die Ausstattung ist ebenso wie beim I. Band vorzüglich.

A. Gehring.

Amperometrische Titrationen. D. W. Blackburn und J. E. Christian[4] haben die *amperometrische Wismutbestimmung mit Oxin* (8-Oxychinolin) von Gillis, Eeckhout und Standaert[5] eingehend auf das Optimum der Versuchsbedingungen

[1] Vgl. diese Z. **130**, 428 (1949/50).

[2] Vgl. diese Z. **125**, 383 (1943).

[3] Vgl. diese Z. **136**, 118 (1952).

[4] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **41**, 388 (1952). School Pharm., Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA).

[5] J. Gillis, J. Eeckhout u. G. Standaert: Meded. Kon. vlaamsche Acad. Wetenschap, België **7**, 1 (1940).

untersucht und geben folgende Vorschrift an: In der Probelösung von Wismut in 0,5 bis 1 n Salpetersäure werden 3 g Weinsäure aufgelöst. Die Lösung wird dann nach Zusatz von 1 Tropfen 0,1%iger Methylrotlösung als Indicator mit 25%iger Natronlauge neutralisiert und mit 16,41 g Natriumacetat (0,4 Mol), 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung (als Maximum-Unterdrücker), 4 ml 1 n Essigsäure und Wasser auf 500 ml aufgefüllt. 100 ml dieser Lösung, die etwa $4 \cdot 10^{-3}$ Mol Bi enthalten sollen, werden zur Titration verwendet: Zunächst wird unter Rühren 15 min mit Stickstoff belüftet, der optimal mit 3,7 ml je sec strömt. Nach Zugabe von 1—2 ml 2%iger Oxinlösung in 1 n Essigsäure wird weiter 4 min gerührt, dann erst der Stickstoff und die Rührung abgestellt und nach weiteren 2 min bei —0,6 Volt mit einer Quecksilbertropfelektrode (hohe Wasserstoffüberspannung) gegen die gesättigte Kalomelelektrode amperometriert.

Das Optimum dieses Analysenverfahrens liegt zwischen 10^{-3} und 10^{-2} m Wismutlösung. Der Fehler beträgt an der oberen Grenze $-0{,}8\%$, an der unteren $+0{,}3$ bis $+1\%$. Der Weinsäurezusatz ist für die Genauigkeit der Analyse wesentlich; es sollen 0,02 –0,03 Mol je $3 \cdot 10^{-3}$ Mol Bi in 0,4 m Natriumacetatlösung zugegen sein. Die Acetatkonzentration kann ohne Schaden auf den dritten Teil erniedrigt werden, auch können an Stelle der Na- die Ammonium-Salze verwendet werden. Der Vergleich der Bi-Bestimmung in medizinisch wichtigen Verbindungen mit bekannten Standardprüfmethoden zeigt, daß deren Genauigkeit nicht erreicht wird. In allen Fällen ist die amperometrische Bestimmung jedoch mit erheblich geringerem Zeitaufwand verbunden. K. Cruse.

Über die Anwendung polarimetrischer Titrationen in der pharmazeutischen Analyse und in der Arzneimittelkontrolle geben R. Kalvoda und J. Zýka[1] eine ausführliche Literaturübersicht (56 Lit.-Zitate) und teilen mit, daß das von A. Jindra, R. Kalvoda und J. Zýka[2] bereits beschriebene Titrationsverfahren mit p-Diazobenzolsulfonsäure auch zur Bestimmung von Flavonderivaten (Morin, Rutin, Quercetin, Hesperidin, Hesperetin), ferner zur Bestimmung von 5-Aminosalicylsäure und p-Aminosalicylsäure[3], von Ipecacuanha-Alkaloiden (Cephalein, Emetin) und von Oxinderivaten („Chinosol")[4] dienen kann.

A. Kurtenacker.

Radiochemische Analyse. *Über die Bestimmung von Chrom, Molybdän und Vanadin mit Hilfe des ^{110}Ag-Isotops (HZ = 225 d) als radioaktivem Indicator* berichten J. Govaerts und C. Barcia-Goyanes[5]. Die Metalle wurden als schwerlösliche Silbersalze gefällt, und zwar diente zur Abscheidung von Silberchromat das Verfahren von F. A. Gooch und L. H. Weed[6], zur Abscheidung von Silbermetavanadat, $AgVO_3$, die Methode von E. Carrière und H. Guiter[7]. Um Fehler infolge Löslichkeit der Niederschläge zu vermeiden, wurden die Niederschläge mit 0,05%iger Lösung von inaktivem $AgNO_3$ gewaschen. Die Niederschläge wurden dann auf einem Filter unter dem Zählrohr zur Messung gebracht. Die gemessene Silbermenge gibt die äquivalenten Mengen Chrom und Molybdän an. Bei Vanadin war eine kleine Abänderung des Verfahrens notwendig, weil der $AgVO_3$-Niederschlag grobkörnig ist. Der Niederschlag wurde deshalb nach dem Waschen gelöst, das Silber als AgCl gefällt und so zur Messung gebracht. — Die Ergebnisse der Bestimmungen werden

[1] Pharmazie **7**, 535 (1952). Univ. Prag.
[2] Coll. czechoslov. chem. Commun. **15**, 797 (1950); vgl. diese Z. **137**, 212 (1952).
[3] Kalvoda, R., u. J. Zýka: unveröffentlichte Versuche.
[4] Jindra, A., V. Jungr and J. Zýka: Čs. farmacie **1**, 177, 186 (1952).
[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 121 (1952). Univ. Lüttich (Belgien).
[6] Z. anorg. Chem. **59**, 94 (1908); vgl. diese Z. **48**, 290 (1909).
[7] C. R. Acad. Sci. **204**, 1339 (1937); vgl. diese Z. **112**, 205 (1938).

an Hand eines Diagramms aufgezeigt. In einem weiten Konzentrationsintervall entsprechen die gemessenen Aktivitäten gut den Mengen der gesuchten Elemente. Die Methode ist schnell und relativ empfindlich und dürfte besonders zur Durchführung von Serienanalysen (eventuell in der Metallindustrie) geeignet sein.

Eine schnelle Bestimmungsmethode von Radio-Kobalt ^{60}Co (T = 5,3a) in biologischem Material wie Heu und Blättern wird von J. DE WAEL[1] vorgeschlagen. Eine nasse Veraschung durch HNO_3 und H_2O_2 bringt die etwa 0,05—0,5 μg Radio-Co enthaltende Substanz in Lösung, danach wird etwa 1 mg inaktives Co zugegeben, zur Trockne verdampft und mit 37%iger Salzsäure aufgenommen. Etwaige unlösliche Reste werden abzentrifugiert und mit verdünnter Salzsäure, die auch etwas Träger-Co enthält, gewaschen. Man neutralisiert auf p_H 7, säuert dann mit Essigsäure an und fällt das Kobalt als Kaliumkobalt(III)-nitrit. Nach dem Stehen über Nacht wird der Niederschlag auf eine kreisrunde Papierfilterscheibe, die sich in einer dreiteiligen kleinen Nutsche befindet, abgesaugt und auf dem Papierfilter unterm Fenster-Zählrohr (2,6 mg/cm²) gemessen. Der ^{60}Co-Gehalt wird einer Eichkurve entnommen, die mit bekannten ^{60}Co-Mengen unter gleichen Bedingungen aufgestellt wird. Die Eichkurve ist nahezu eine Gerade. Größere Mengen SiO_2 stören die Bestimmung und sind daher zu entfernen. W. HERR.

Chromatographie. S. M. PARTRIDGE und R. C. BRIMLEY[2] geben ein Verfahren zur *Trennung und Isolierung von Aminosäuren mit Hilfe der Verdrängungschromatographie an synthetischen Ionenaustauschern* bekannt. Die ausführliche Arbeit enthält genaue Angaben über Eigenschaften und Vorbehandlung der Ionenaustauscher (Zeo-Karb 215, sulfoniertes Polystyren und Dowex 2) und über die verwendete Apparatur, deren wesentlichster Bestandteil 3 hintereinander geschaltete Kolonnen von abnehmender Größe sind. Die Arbeitsweise wird an Hand von zwei Modellversuchen erläutert, bei denen jeweils 280 g Eialbumin und 10 g Hefeprotein verarbeitet und 54% bzw. 60% der Proteintrockensubstanz als reine kristallisierte Aminosäuren wiedergefunden wurden. Die Einzelheiten dieser gründlichen Arbeit mögen im Original eingesehen werden.

Die verteilungschromatographische Trennung und Bestimmung von Dicarbonsäuren beschreiben T. HIGUCHI, N. C. HILL und GERALDINE B. CORCORAN[3]. Das Verfahren das sich besonders für die Bestimmung von Sebacin-, Azelain-, Suberin-, Pimelin-, Adipinsäure und niedrigeren unverzweigten Dicarbonsäuren eignet, wird wie folgt ausgeführt: 25 g Kieselsäure (für chromatographische Zwecke) werden in einem 400 ml-Becherglas mit 25 ml der stationären Phase angerührt. Diese besteht aus Citratpuffer von p_H 5,40; für die Trennung der niederen Dicarbonsäuren (C_6—C_2) genügt Wasser. Die Anreibung wird mit 200 ml einer Mischung von n-Butanol und Chloroform (3:97) homogen verrührt und portionsweise in die Kolonne gegeben (20 mm Borsilicatglasrohr, 45 cm lang) wobei nach jedem Guß festzustampfen ist. Obenauf legt man ein Filterscheibchen. Man bereitet eine 1%ige Lösung der Analysensubstanz in 5% tert. Amylalkohol-95% Chloroform (bei Säuren über der Adipinsäure) bzw. 10% tert. Amylalkohol-90% Chloroform (bei Adipinsäure und den niedrigeren Säuren), indem man zunächst in warmen tert. Amylalkohol löst und dann mit Chloroform auffüllt. 5 ml dieser Lösung werden auf die Kolonne gegeben und mit Gemischen aus n-Butanol und Chloroform mit nachstehenden n-Butanolgehalten eluiert.

[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **71**, 757 (1952). Univ. Utrecht.

[2] Biochemic. J. **51**, 628 (1952) .Univ. Cambridge und Dep. Scient. Ind. Res.

[3] Analyt. Chemistry **24**, 491 (1952). Univ. Madison, Wis., u. C. P. Hall Co., Akron, Ohio, u. Chicago, Ill. (USA).

1. Dicarbonsäuren oberhalb der Adipinsäure

ml	0—40	40—100	100—160	160—220	220—400
Vol% n-Butanol	3	5	10	20	35

2. Adipinsäure und die folgenden niederen Dicarbonsäuren

ml	0—60	60—120	120—240
Vol% n-Butanol	10	20	35

Das Eluat wird in 10 ml-Fraktionen aufgefangen, mit je 5 ml abs. Alkohol versetzt und mit 0,04—0,05 n alkohol. NaOH-Lösung titriert (m-Kresolpurpur als Indicator). Der Alkoholzusatz bewirkt einen schärferen Umschlag und verhindert eine Phasentrennung beim Titrieren.

T. Higuchi, K. P. Patel, E. R. Bonow und J. Landsman[1] berichten *über die verteilungschromatographische Trennung und Bestimmung von p-Oxybenzoesäureestern*, die als Konservierungsmittel Verwendung finden. Als stationäre Phase dient eine Mischung aus 20 g Kieselsäure, 7,5 ml Methanol und 13 ml Wasser, das mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure angesäuert ist. Die Ester werden in einem Gemisch aus gleichen Vol. Tetrachlorkohlenstoff und Skelly-B gelöst und auf die Säule gegeben, die mit der stationären Phase beschickt ist. Man eluiert zunächst den Propylester mit der oben angegebenen Mischung aus CCl_4 und Skelly-B, dann den Methylester mit Butanol-Chloroform (5:95). Die Eluate werden vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in absolutem Alkohol unter Zusatz von wenigen Tropfen 0,2 n Natronlauge gelöst. Die Bestimmung der Ester erfolgt dann spektrophotometrisch durch Messung der UV-Absorption.

Für die Bestimmung von Coffein und Phenacetin neben Acetylsalicylsäure in Arzneimittelkombinationen geben T. Higuchi und K. P. Patel[2] ein verteilungschromatographisches Verfahren an, das folgendermaßen ausgeführt wird: 20 g Silicagel für Chromatographie werden in einem 400 ml-Becherglas mit 20 ml Wasser sorgfältig angerieben und dann mit etwa 150 ml einer Mischung von 75% Diisopropyläther (frisch destilliert) und 25% Chloroform homogen verrührt. Die Suspension wird portionsweise unter Feststampfen in die Kolonne gegeben (20 mm Pyrex-Rohr, 45 cm lang) und mit einem Filterscheibchen abgedeckt. Die Lösung der Analysensubstanz in Chloroform wird mit 3 Vol-Teilen Diisopropyläther verdünnt. (Bei Anwesenheit von Acetylsalicylsäure schüttelt man diese vorher aus der Chloroformlösung mit schwach alkalischem Wasser aus und bestimmt sie gesondert. Kommt es dagegen nur auf die Bestimmung von Coffein und Phenacetin an, so kann die Probe ohne vorherige Entfernung der Acetylsalicylsäure chromatographiert werden, wenn als stationäre Phase an Stelle von Wasser eine Pufferlösung von p_H 6—7 benützt wird. Die saure Komponente wird dann von der Pufferlösung zurückgehalten.) 5 ml dieser Lösung (entsprechend etwa 20—50 mg Coffein-Phenacetin-Gemisch) werden auf die Kolonne gegeben. Man eluiert mit Diisopropyläther-Chloroform (75:25), wobei sich das gesamte Phenacetin in 100 ml Eluat findet. Coffein, das auf der Kolonne zurückbleibt, wird mit reinem Chloroform eluiert. Zur quantitativen Bestimmung pipettiert man je 10 ml beider Fraktionen in 100 ml Meßkolben, entfernt das Lösungsmittel durch Umschwenken unter Vakuum (zur Entfernung flüchtiger UV-absorbierender Verunreinigungen des Diisopropyläthers), löst den Rückstand wieder in Chloroform auf und füllt mit diesem Lösungsmittel bis zur Marke auf. Dann bestimmt man im Spektrophotometer die Licht-

[1] J. Amer. Pharmac. Assoc., Sci. Edit. 41, 293 (1952). Univ. Wisconsin, Madison (USA).

[2] J. Amer. Pharmac. Assoc., sci. Edit., 41, 171 (1952). School of Pharm., Univ. of Wisconsin, Madison (USA).

absorption dieser Lösung bei 275 mμ (für Coffein) und 287,5 mμ (für Phenacetin) und berechnet daraus den Gehalt an den Arzneistoffen.

Über die adsorptionschromatographische Trennung einiger Antipyretica (Antipyrin-Pyramidon, Novalgin-Pyramidon, Coffein-Pyramidon) berichten J. Valentin und Gertraude Brodersen-Kirchübel[1]. Die Methode richtet sich zum Teil nach dem früher beschriebenen Verfahren[2] zur chromatographischen Trennung farbloser Verbindungen, bei dem mit $FeCl_3$ beladenes Al_2O_3 Verwendung findet.

D. P. Burma[3] gibt einige Hinweise für die *chromatographische Trennung von Lithium-, Natrium- und Kaliumhydroxyd*. Bei Anwendung der *Säulenchromatographie* gibt man 0,1 ml der Lösung, die etwa 0,1 normal an Alkali ist, auf eine mit aschefreiem Cellulosepulver beschickte Säule (6,5 × 1 cm). Dann entwickelt man mit 30 ml 80—85%igem Alkohol, dem man zweckmäßig etwas Phenolrot oder Bromthymolblau zusetzt, um die Position der Zonen kenntlich zu machen. Die Alkalihydroxyde wandern in folgender Reihenfolge (von oben nach unten): LiOH, KOH, NaOH. — Die *papierchromatographische* Trennung der Alkalihydroxyde gelingt wegen ihrer niedrigen R_f-Werte nur dann, wenn man mit 85%igem Alkohol mindestens 36—48 Std entwickelt. Dabei arbeitet man am vorteilhaftesten nach der von J. K. Miettinen und A. I. Virtanen[4] beschriebenen Methode, bei der das vom Papierstreifen abfließende Lösungsmittel von einem Stapel aus Filtrierpapier aufgenommen wird. Zur Sichtbarmachung der Flecke besprüht man die Papierstreifen mit einem geeigneten Indicator (Phenolphthalein, Phenolrot oder Bromthymolblau). H. Sperlich.

R. A. Glenn, J. S. Wolfarth und C. W. de Walt jr.[5] modifizierten das automatisch aufzeichnende *Differential-Refraktometer* von D. Zaukelies und A. A. Frost[6] *zur quantitativen chromatographischen Analyse von hydrierten Kohleprodukten*.

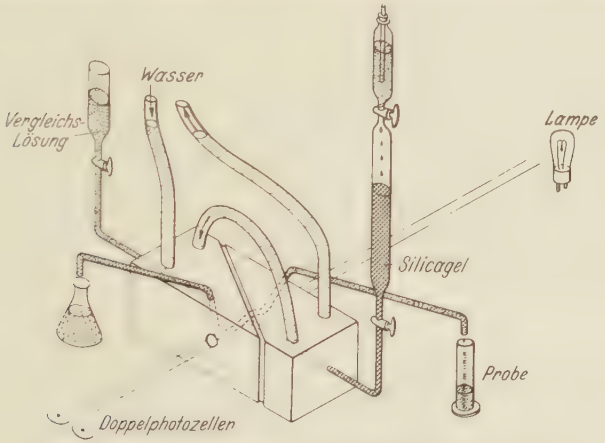


Abb. 1. Apparatur zur refraktometrischen Adsorptionsanalyse nach Glenn u. Mitarb.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **1952**, 324. Pharm.-Chem. Inst., Univ. Greifswald.
[2] Arch. Pharmaz. **284**, 114 (1951); vgl. diese Z. **135**, 127 (1952).
[3] Analyst (London) **77**, 382 (1952). Bose Res. Inst. Calcutta.
[4] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **3**, 459 (1949); vgl. diese Z. **135**, 56 (1952).
[5] Analyt. Chemistry **24**, 1138 (1952). Coal Res. Lab., Carnegie Inst. Techn., Pittsburg, Pa.
[6] Analyt. Chemistry **21**, 743 (1949); vgl. diese Z. **132**, 373 (1951).

Die Stromversorgung geschieht über einen elektronischen Stabilisator, als Anzeigegerät dient ein BROWN-Recorder. Eine schematische Darstellung des Refraktometerteils der Apparatur zeigt Abb. 1. Der Auslaß eines chromatographischen Adsorptionsrohres (12 mm ∅, 310 mm Länge) wird über einen Hahn mit der Refraktometerküvette verbunden. Die andere Küvette wird mit dem Vorratsgefäß für die Vergleichslösung verbunden. Auf dem Adsorptionsrohr sitzt ein Vorratsgefäß zur Konstanthaltung des Flüssigkeitsspiegels der Entwicklerflüssigkeit. Beide Refraktometerküvetten werden durch einen mit Wasser durchspülten Thermostaten auf gleicher Temperatur gehalten. *Arbeitsweise.* Die Adsorptionssäule wird bei jeder Bestimmung mit 4 g Silicagel beschickt und teilweise mit Entwickler gefüllt. Der obere Flüssigkeitsspiegel muß konstant gehalten und der Entwickler so lange zugetropft werden, bis der Ablauf den gleichen Brechungsindex zeigt wie der Zulauf. Nun wird die Probe in die Absorptionssäule gegeben, der Durchfluß auf beiden Seiten konstant eingestellt und das Diagramm vom Recorder abgelesen, nachdem man vorher durch wäßrige Äthanollösungen mit bekannten Brechungsindices die Apparatur geeicht hat. Die refraktometrischen Messungen an dem neuen Gerät von Iso-Octan mit Methylcyclohexan-Toluol zeigten gute Übereinstimmungen mit den Werten, die nach der direkten Methode gefunden wurden. H. POHL.

Titrationsverfahren mit Äthylendiamintetraacetat. R. SIJDERIUS[1] stellte eingehende Untersuchungen über die *Bestimmung der Kalk- und Magnesiahärte von Wasser* mit Äthylendiamintetraacetat an und empfiehlt das Verfahren sehr. Es besteht bekanntlich darin, daß man die Summe Calcium und Magnesium bei p_H 8—10 mit Eriochromoschwarz T als Indicator, Calcium allein bei p_H 12 mit Murexid als Indicator titriert. Die Titrationsergebnisse stimmen nach SIJDERIUS mit denen der BLACHERschen Methode sehr gut überein. Von Fremdstoffen stört Permanganat, das man aber mit $NH_2OH \cdot HCl$ zu dem nicht störenden Mn^{II} reduzieren kann. Freies Chlor stört nicht bei Anwendung von NH_4Cl-Puffer, bei Verwendung von Na_2CO_3-Puffer reduziert man es mit $NH_2OH \cdot HCl$. Kupfer wird mit KCN (2 ml 10%iger Lösung) maskiert. Eisen macht den Endpunkt der Titration sehr undeutlich. Maskierung bringt keine Abhilfe, man kann aber meist durch Verkleinerung der Probenmenge zu brauchbaren Werten gelangen. Kochsalz verursacht erst in 10%iger Konzentration geringe positive Fehler bei der Härtebestimmung. Der Na_2CO_3-Puffer soll erst unmittelbar vor der Titration zugegeben werden, um $CaCO_3$-Abscheidung zu vermeiden. — *Ausführung.* Die Maßflüssigkeit enthält etwa 6,64 g Dinatriumäthylendiamintetraacetatdihydrat (Komplexon III) im Liter und wird mit reinstem $CaCO_3$ so eingestellt, daß 1 ml 1 mg CaO entspricht. — Der Ammoniumchloridpuffer wird hergestellt, indem man 67,5 g NH_4Cl in 25%igem Ammoniak zu 800 ml löst, mit Magnesiumkomplexonat (0,616 g $Mg\,SO_4 \cdot 7H_2O$ + 0,93 g Komplexon III) versetzt und mit Wasser auf 1 Liter verdünnt. — Der Sodapuffer enthält im Liter 80 g Na_2CO_3 und außerdem die gleiche Menge Magnesiumkomplexonat wie der NH_4Cl-Puffer. — Der Murexidindicator ist ein festes Gemisch von 0,20 g Farbstoff mit 100 g NaCl. Der Eriochromschwarz T-Indicator wird durch Lösen von 0,5 g Farbstoff und 4,5 g $NH_2OH \cdot HCl$ in 100 ml 96%igem Alkohol hergestellt. — *Zur Bestimmung der Gesamthärte* versetzt man 100 ml des zu untersuchenden Wassers mit 2 ml Soda- oder Ammoniumchloridpuffer und 6 Tropfen Eriochromschwarzlösung und titriert sofort zum Farbumschlag von Weinrot in Hellblau. Für die *Bestimmung der Kalkhärte* werden weitere 100 ml Wasser mit 1 ml 4 n Natronlauge und 50 mg Murexidindicator versetzt und mit der Komplexonlösung von Lachsrot auf Blauviolett titriert. W. GOTTWALD.

[1] Chem. Weekbl. **1952**, 378 [Holländisch]. Lab. Drinkwaterleiding Rotterdam.

Zur Mikrobestimmung des Gesamtzinkgehaltes von Lithopone (ZnS + ZnO) empfiehlt H. Flaschka[1] das Titrationsverfahren mit Komplexon III-Lösung[2] in der durch Kochen mit Salzsäure von Schwefelwasserstoff befreiten Lösung der Probe. Eine Abtrennung von Bariumsulfat ist nicht nötig, außer wenn seine Bestimmung verlangt ist. Um den *Zinkoxydgehalt* der Lithopone zu bestimmen, behandelt man eine größere Einwaage (100 mg) mit 3%iger Essigsäure und titriert das in Lösung gegangene Zink ebenfalls mit Komplexonlösung. Calcium und Magnesium werden bei der Zinktitration mitbestimmt. Liegen sie in größerer Menge vor, so bestimmt man sie in einer Sonderprobe, nachdem man Zink durch Kaliumcyanid maskiert hat. — *Bestimmung des Gesamtzinkgehaltes:* 5—20 mg Lithopone dampft man in einem 50 ml-Kölbchen mit 1 ml verdünnter Salzsäure vorsichtig ein und befeuchtet den noch nicht ganz trockenen Rückstand mit 1—2 Tropfen verdünnter Salpetersäure. Nach vollständigem Eindampfen versetzt man mit 10 ml Wasser, 1 ml verdünntem (6 n) Ammoniak und Indicatorpulver von Eriochromschwarz T (1 : 500 mit Natriumchlorid verrieben), bis eine kräftige weinrote Färbung entsteht. Man titriert dann mit 0,01 m wäßriger Komplexonlösung, bis der Endpunkt mit plötzlichem Umschlag über Violett nach Blau erreicht ist.

Zur Mikrobestimmung von Zink und Blei in Zinkoxyden (Zinkweiß) verwendet H. Flaschka[3] das Titrationsverfahren mit Komplexonlösung, indem zuerst die Summe von Blei und Zink in ammoniakalischer Lösung nach Weinsäurezusatz und dann in einer zweiten Probe Blei allein nach Maskierung von Zink mittels Cyan-Ion titriert wird. Zink ergibt sich dann aus der Differenz. In Anwesenheit von Calium und Magnesium, die aber in Pigmenten sehr selten vorkommen, ist eine vorherige Abtrennung von Blei und Zink in Form der Sulfide unumgänglich. Hierfür ist eine Sondervorschrift angegeben. — *Ausführung:* 50—100 mg der Probe löst man im Becherglas unter Erwärmen mit Salzsäure und füllt die abgekühlte Lösung im 50 ml-Meßkolben zur Marke auf. 5 ml der klaren Lösung pipettiert man in ein zweites 50 ml-Kölbchen und versetzt mit einer Spatelspitze Weinsäure und einer Spur Methylrot. Man neutralisiert mit verdünntem (6 n) Ammoniak, gibt etwa 0,5 ml davon im Überschuß zu und verdünnt mit Wasser auf 20 ml. Nach Zusatz von Indicatorpulver (1 : 500 mit Natriumchlorid verrieben) Eriochromschwarz T, bis eine deutlich weinrote Färbung erscheint, titriert man mit 0,01 m wäßriger Komplexonlösung auf Kornblumenblau, zum Schluß mit Teiltropfen (Ergebnis A = Pb + Zn). Zur Bleibestimmung verfährt man mit 40 ml der Stammlösung genau wie angegeben, nur fügt man nach der Neutralisation mit Ammoniak eine Spatelspitze Kaliumcyanid hinzu. Der Farbumschlag erfolgt hier von Bläulichviolett nach Blau. Er ist ebenfalls auf Bruchteile eines Tropfens zu erkennen.

H. Zellner.

Die Eignung von Amidosulfonsäure als Urtitersubstanz in der Alkalimetrie wurde von W. F. Wagner, J. A. Wuellner und C. E. Feiler[4] neu untersucht. Das Reagens wurde zum ersten Male von M. Josetta Butler, G. F. Smith und L. F. Audrieth[5] als Standard empfohlen. Es ist nicht hygroskopisch, in Wasser leicht löslich,

[1] Fette u. Seifen **54**, 266 (1952). Farben- u. Lackwerke A. Zankl Söhne, Graz-Gösting.

[2] Vgl. H. Flaschka, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 38 (1952); vgl. diese Z. **137**, 453 (1952/53).

[3] Fette u. Seifen **54**, 267 (1952). Farben- u. Lackwerke A. Zankl Söhne, Graz-Gösting.

[4] Analyt. Chemistry **24**, 1491 (1952). Univ. Kentucky, Lexington, Ky. (USA).

[5] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 690 (1938).

so daß man durch direkte Einwaage eine Lösung von genau bekanntem Gehalt erhalten kann. Praktisch alle Salze sind in Wasser löslich. Die Säure ist nur wenig schwächer als Salz- oder Schwefelsäure. Zur Titration eignen sich also alle Indicatoren mit Farbumschlägen im p_H-Bereich 4—9. In Lösung hydrolysiert die Amidosulfonsäure langsam. Da aber das Hydrolyseprodukt (NH_4HSO_4) sich auch wie eine einbasische Säure verhält, wird dadurch der Säuretiter nicht geändert. Bei den von den Autoren durchgeführten Kontrollanalysen von Natronlauge und Natriumcarbonatlösung unter Benutzung von Bromthymolblau- oder modifiziertem Methylorange-Indicator[1] ergab sich vollständige Titerkonstanz der 0,1 n Amidosulfonsäurelösung während einer Dauer von mehr als 200 Tagen mit einem Durchschnittsfehler von 0,14%. Nach 6tägigem Stehen zeigt $BaCl_2$ die erste Spur Sulfat an. Die Sulfatmenge nimmt dann allmählich zu. Bei der Titration von reinem Natriumcarbonat wurde der Sollwert mit einem mittleren Fehler von ± 0,13% wiedergefunden.

H. Zellner.

Die Pufferkapazität von wäßrigen Lösungsgemischen aus einer einbasischen schwachen Säure und ihrem Natriumsalz erfassen H. Freiser und R. Dessy[2] zahlenmäßig, indem sie die Menge der Base oder Säure berechnen, die zur Änderung des p_H-Wertes der Pufferlösung um den Betrag 1 nötig ist. Die Basenmenge B ergibt sich zu $B = \frac{S\,(1 - 10^{-A})}{S/C + 10^{-A}}$, worin S die Konzentration (Mol je Liter) des Natriumsalzes und C die der zugehörigen schwachen Säure bedeuten. Setzt man $10^A = R$, dann erhält man $B = \frac{C\,(R-1)}{R + C/S}$. Die Säuremenge s ist analog zu berechnen. Es ist $s = \frac{S\,(1 - 10^{-A})}{10^{-A}\,S/C + 1} = \frac{C\,(R-1)}{R\,C/S + 1}$. Die Pufferlösung ist von maximaler Wirksamkeit bei $C/S = 1$, da nur bei diesem Verhältnis der p_H-Wert der Pufferlösung sowohl durch Säure als auch durch die ihr äquivalente Menge einer gleichstarken Base um den gleichen Betrag, wenn auch mit verschiedenem Vorzeichen, verändert wird. Aus einer Tabelle sind für $C\,S - 1$ zusammengehörende Werte von A (zwischen 0,021 und 1,000 liegend) und von B (in Bruchteilen C ausgedrückt) zu entnehmen. In einer zweiten Tabelle wird angegeben, mit wieviel Prozent B anzusetzen ist, wenn $C/S > 1$ ist und R-Werte zwischen 1,1 und 10 annimmt. An einem praktischen Beispiel wird die Brauchbarkeit der Tabelle dargetan.

R. Lang.

Die Ermittlung der Zusammensetzung von wertvollen, antiken, metallischen Gegenständen ist durch chemische Analyse nicht möglich, wenn eine Probenahme, und sei es nur im Mikromaßstab, unterbleiben muß. E. R. Caley[3] untersucht, inwieweit die Bestimmung der Dichte solcher Gegenstände Aufschluß über deren Zusammensetzung geben kann. Häufig wird die Kenntnis der Dichte qualitativ unterscheiden lassen, ob eine Edelmetallegierung vorliegt oder nicht. Die Schlußfolgerungen in quantitativer Hinsicht sind nicht sehr weitreichend. Sie führen zur Beschränkung der Methode fast nur auf die Bestimmung des Feingehaltes von Goldlegierungen. Die Bestimmung aus der Dichte setzt voraus, daß der zu untersuchende Gegenstand nicht korrodiert ist, keine Schutzschicht aus Lack, Firnis oder Wachs aufweist, frei von Einschlüssen und Lunkern ist, keine Metalle der Platingruppe enthält und daß durch Legieren unedlerer Metalle mit Gold keine merkliche

[1] K. C. O. Hickman und R. G. Linstead, J. chem. Soc. (London) **121**, 2502 (1922).
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 20 (1952). Univ. Pittsburgh, Pa. (USA).
[3] Analyt. Chemistry **24**, 676 (1952). Ohio State Univ., Columbus, Ohio (USA).

Ausdehnung oder Volumsminderung eintritt. Treffen diese Voraussetzungen zu, dann gilt für den Goldgehalt (in %) einer Zweikomponentenlegierung die Beziehung

$$\%_{Au} = \frac{D_{Au}D_l - D_{Au}D_m}{D_{Au}D_l - D_m D_l} \times 100,$$

in der D_{Au} die Dichte von Gold, D_l die der Legierung und D_m die des zulegierten Metalles bedeuten. D_{Au} ist bei 25 °C bezogen auf Wasser von 4 °C gleich 19,3, D_l wird gemessen und D_m ist für Silber 10,5 und für Kupfer 8,9. Die Dichte von Metallen hängt außer von dem physikalischen Zustand des Metalles auch davon ab, ob und in welcher Weise das Metall mechanisch bearbeitet wurde. Metalldichten sind darum im allgemeinen nicht streng definiert und nur auf 1 Dezimale genau. Diese Unsicherheit in der Dichte bestimmt die Grenzen der Genauigkeit der Goldbestimmung. Bei Gold-Silberlegierungen ändert sich die Genauigkeit mit dem Goldgehalt, wie sich aus der obigen Formel ableiten läßt. An der Spitze der Goldgehaltsskala bewirkt ein Dichteunterschied von 0,1 einen Unterschied im Goldgehalt von 0,5%, und am Ende der Skala von fast 2%. Für Gold-Kupferlegierungen ist die erreichbare Genauigkeit im Goldgehalt ein wenig größer. Ist es nicht sicher, ob Silber oder Kupfer, oder beide Metalle mit Gold legiert sind, dann ergibt die Annahme, daß die Goldlegierung gleiche Gewichtsteile Silber und Kupfer enthält, den kleinsten durchschnittlichen Fehler im Goldgehalt. — Die Zusammensetzung von Silber-Kupferlegierungen läßt sich nur bei sehr hohem Silbergehalt (über 98%) aus der Dichte der Legierung bis auf etwa 1,5% Unterschied berechnen. Bei geringerem Silbergehalt wächst der Fehler stark an, besonders wenn die Legierungen korrodiert sind, was meist der Fall ist. Wo dies angängig ist, kann man durch kathodische Reduktion die Wirkung der Korrosion bedeutend abschwächen. Als Fehlerursache hat man auch die Verunreinigung von antikem Silber mit einer Reihe von Metallen anzusehen, deren Summe einige % betragen kann. — Ganz unbrauchbar ist die Dichtebestimmung zur Ermittlung der Zusammensetzung von Legierungen unedler Metalle. R. Lang.

Die Feststellung der prozentischen Zusammensetzung des ternären Systems Methanol-Äthylenglykol-Wasser nehmen F. H. Conrad, M. C. Flint, R. H. Meyer und J. W. Sjoberg[1] mit Hilfe des bekannten Dreiecksdiagramms vor. Es müssen dazu Refraktionsindex und spezifisches Gewicht von Mischungen der reinen Bestandteile und bekannter prozentualer Zusammensetzung auf diese physikalischen Eigenschaften genau festgelegt werden. Wenn in das Dreiecksdiagramm auf dessen Seiten die Molenbrüche der drei Bestandteile von 0 –1 bzw. die anteilige Zusammensetzung von 0 – 100% aufgetragen werden, dann ergeben die zugehörigen Werte von Brechungsindex und spezifischem Gewicht zwei Kennlinien, deren Schnittpunkt in einfacher Weise die prozentische Zusammensetzung unbekannter Gemische abzulesen gestattet. Im Original ist ein solches Diagramm abgebildet.

H. Zellner.

Ein Nomogramm zur raschen Umrechnung der Gasvolumina auf die Standardbedingungen 25° C und 760 mm Quecksilberdruck gibt P. W. Mullen[2] an. Aus der Gasgleichung ergibt sich

$$\frac{V_c}{V_o} = \frac{298}{760} \cdot \frac{P_c}{T_o} = 0{,}392 \cdot \frac{P_c}{T_o}$$

(V_c korrigiertes Volumen, V_o beobachtetes Volumen, P_c Luftdruck weniger Wasserdampfdruck, T_o beobachtete absolute Temperatur). Durch Logarithmieren erhält man

$$\log V_c - \log V_o = \log (0{,}392\, P_c) - \log T_o.$$

[1] Analyt. Chemistry **24**, 837 (1952). Univ. of Missouri, Rolla, Mo. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 417 (1952). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Camden, S. C. (USA).

Diese vier Logarithmen trägt man der Reihe nach auf vier parallelen Achsen auf, die gleichen Abstand voneinander haben. Für jedes Achsenpaar wählt man gleiche lineare Einheiten. Zur Berechnung von V_c verbindet man zusammengehörige Punkte auf der V_o- und T_o-Achse durch eine Gerade und zieht durch den entsprechenden Punkt auf der P_c-Achse eine Parallele zu dieser Geraden. Der Schnittpunkt der Parallelen mit der V_c-Achse liefert V_c. Will man auf andere Standardbedingungen umrechnen, dann ist in der ersten Gleichung das Verhältnis $\frac{298}{760}$ durch das gewählte andere Verhältnis zu ersetzen und dementsprechend ein neues Nomogramm zu zeichnen. R. Lang.

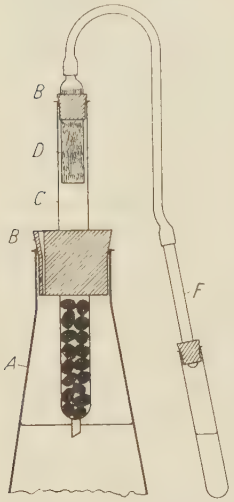


Abb. 1. Mikroentwicklungsapparat mit geringem Druck für H_2S nach Stock und Heath.

Einen einfachen Schwefelwasserstoffapparat mit geringem Druck, der hauptsächlich für Mikroanalysen geeignet ist, beschreiben J. T. Stock u. P. Heath[1]. In einer 500 ml-Erlenmeyer-Flasche A (Abb. 1), die zu zwei Dritteln mit Salzsäure (1 : 1) gefüllt wird, ist durch den Korken *B*, der zum Luftausgleich eingekerbt ist, leicht gleitbar ein mit kleinen Stückchen Schwefeleisen gefülltes, unten offenes Röhrchen *C* eingeführt. In dessen oberes Ende ist mittels Gummistopfen *E* ein mit Glaswolle gefülltes Röhrchen *D*, das als Gaswäscher dient, eingesetzt. Das Mikrogläschen mit der zu behandelnden Prüflösung schließt man an den Einleiteschlauch bei *F* an. Durch Herunterschieben des bis dahin oberhalb der Salzsäure befindlichen Schwefeleisenröhrchens in die Säurelösung setzt man die Gaserzeugung in Tätigkeit. Der Gaswäscher muß dabei trocken bleiben. Durch Lockern des Verschlusses am Prüfröhrchen für 10 sec verdrängt man daraus die Luft und schüttelt durch leichtes Beklopfen des Gefäßes ungefähr 1 min lang dessen Inhalt. Nach Beendigung des Gaseinleitens wird die Schwefeleisenröhre *C* aus der Salzsäure wieder hochgehoben.

H. Zellner.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Einen Ofen zur Mikrobestimmung von Sauerstoff in organischen Verbindungen nach der Methode von Unterzaucher, der völlig automatisiert ist, beschreiben A. Steyermark, M. J. Mc Nally, W. A. Wiseman, R. Nivens und F. P. Biava[2]. Der lange Brenner befindet sich auf einer Schienenspur und wird in seiner Lage durch eine Spannfeder gehalten. Wenn der kurze Brenner den langen berührt, stößt er diesen 5 cm weiter, wodurch Erhitzung des durch die isolierten Wände des Brenners gehenden Teils der Verbrennungsröhre bewirkt wird. Die Richtung

[1] Metallurgia (Manchester) **47**, 51 (1953). Norwood Techn. Coll., London, S. E. 27. Ein Mikroschwefelwasserstoffapparat mit hohem Druck ist früher beschrieben worden: J. T. Stock u. P. Heath: Metallurgia **42**, 44 (1951); Analyst **76**, 496 (1951); vgl. diese Z. **136**, 300 (1952).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 589 (1952). Hoffmann-La Roche, Inc., Nutley, N. J.

des beweglichen Brenners wird dann automatisch umgekehrt und beide Brenner kehren in ihre Anfangsstellung zurück. Die Heizelemente sind aus Inconel hergestellt, einer Ni-Cr-Fe-Legierung, die hitze- und korrosionsbeständig, unmagnetisch und widerstandsfähig gegen Oxydation und intrakristalline Angriffe ist. Eine konstante Spannung sorgt bei beiden Öfen für konstante Temperatur (1120° C) während jeder Bestimmung[1]. Man mißt die Temperatur einmal durch Einführen eines Thermoelements in eine leere Verbrennungsröhre. Später überzeugt man sich von der gleichbleibenden Temperatur dadurch, daß auch die Stromstärke konstant bleibt. Im großen Ofen bleiben Spannung und Stromstärke wenigstens 6 Monate unverändert. Änderungen beim kleinen Brenner sind auf die wechselweise Erhitzung und Abkühlung während der Verbrennung zurückzuführen. Der Widerstand nimmt zu. Jedoch ist die Temperaturkonstanz des kleinen Ofens weniger wichtig. Der große Ofen wird während des ganzen Arbeitstages auf Verbrennungstemperatur gehalten. Er zeigt dann keine Blindwerte, jedoch ergeben sich solche nach Auskühlung über Nacht. Die Originalarbeit enthält Abbildungen des Ofens und seiner konstruktiven Einzelheiten. H. Freytag.

Für die Mikrobestimmung von Stickstoff nach Dumas verwendet E. F. Shelberg[2] 2 getrennte Verbrennungsrohre und 2 Kohlensäuregeneratoren, wodurch eine Routineanalyse im Laufe von 10 min ermöglicht wird, da das zweite ständig geheizte Rohr zwischen 2 Bestimmungen nicht gekühlt zu werden braucht. (Abb. 1.) Die Methode erlaubt die Erreichung einer Genauigkeit von ± 0,1%. Das stationäre

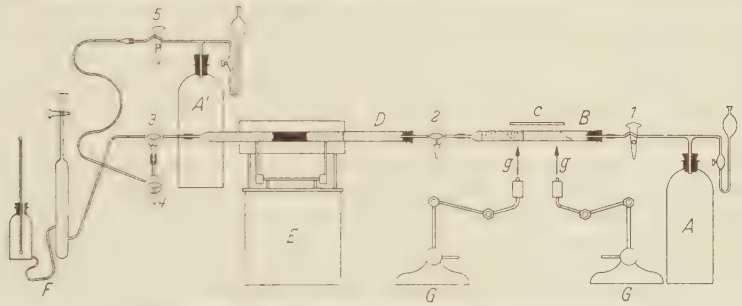


Abb. 1. Apparat zur Stickstoffbestimmung nach Shelberg.

Verbrennungsrohr *D*, dessen Capillarende über den Dreiweghahn *3* mit dem Azotometer und dem 2. Kohlensäuregenerator *A'* verbunden ist und das in einem üblichen Mikroverbrennungsofen ruht, enthält folgende Füllung. Der Hals ist mit 3–4 mm Asbest gefüllt; es folgen 130 mm grobes Kupferoxyd, eine weitere Schicht Asbest (2 bis 3 mm) und eine 40 mm-Schicht von Kupferwolle sowie wieder 2—3 mm Asbest, dann grobes CuO von 80 mm Länge, abgeschlossen durch einen vierten Asbestpfropfen. Die gesamte permanente Füllung soll 250 mm, das Verbrennungsrohr 380 mm lang sein. Der Dreiweghahn *2* stellt die Verbindung zu dem auswechselbaren Verbrennungsrohr *B* (mit Wärmeschutzdach *C*) her, das von 2 Gebläsebrennern (*G*, *G*) geheizt wird (Arbeitstemperatur 800° C) und die semipermanente Füllung (80 mm-Schicht von grobem Kupferoxyd, beiderseits mit Asbest abgeschlossen) enthält. Auf diese Schicht, die man einmal im Rohr unter CO_2-Durchströmung auf 800° C vorgeheizt hat, wird das Gemisch der Analysenprobe mit feinem Kupferoxyd (250—1600

[1] Aluise, V. A., R. T. Hall, F. C. Staats u. W. W. Becker: Analyt. Chemistry **23**, 530 (1951).

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1492 (1951). Abbot Lab., North Chicago, Ill.

Maschen/cm²) gebracht. Es empfiehlt sich, mehrere der auswechselbaren Rohre (Gesamtlänge 255 mm) vorbereitet in der Nähe der Waage vorrätig zu halten. Das gesamte Gerät schließt über den weiteren Hahn *1* mit dem CO_2-Generator *A*. Beleganalysen verschiedenster Stoffe, u. a. auch von polymeren Diaminen, erweisen die Brauchbarkeit des Verfahrens. Die semipermanente Füllung des auswechselbaren Rohres kann für viele Verbrennungen benutzt werden; jedoch wird empfohlen, nach 2 oder 3 Verbrennungen von schwefel- oder halogenhaltigen Substanzen die Füllung zu erneuern. G. Peukert.

Über ein Halbmikro-Kjeldahl-Verfahren, anwendbar auf *Azine*, *Hydrazone*, *Oxime* und *Semicarbazone*, wie überhaupt auf Verbindungen, die den Stickstoff an Sauerstoff gebunden enthalten, ebenso auf schwer aufschließbare Stickstoffverbindungen, wie *Pyridin-* und *Chinolin*derivate, berichtet V. B. Fish[1]. Die reduzierende Vorbehandlung zur Sprengung von N-N- und N-O-Bindungen erfolgt nicht wie bei der Methode von A. Friedrich, E. Kühaas und R. Schnürch[2] mit Jodwasserstoffsäure, sondern mit Zink und Salzsäure, wobei die Substanz in Essigsäure und Methanol gelöst ist. Es wird dann, wie von J. O. Cole und C. R. Parks[3] beschrieben wurde, verfahren. Man wägt eine Probemenge ein, deren Stickstoffgehalt etwa 7 ml 0,015 n Salzsäure äquivalent ist. Zum Einwägen benutzt man selbsthergestellte Schälchen aus Zinnfolie, die etwa 140 mg wiegen. Der Aufschluß erfolgt im Halbmikro-Kjeldahl-Kolben, die Destillation in einer verbesserten Parnas-Wagner-Apparatur. Man löst die Einwaage in 1 ml Eisessig, wenn nötig unter Erwärmen. Nach einiger Abkühlung setzt man 200 mg Zinkpulver, 1,5 ml Methanol und 4 Tropfen konzentrierte Salzsäure zu und erwärmt auf kleiner Flamme, um die Reduktion einzuleiten. 2—3 min später gibt man weitere 4 Tropfen Salzsäure zu und setzt die Erwärmung fort. Den Salzsäurezusatz beendet man, wenn insgesamt 16 Tropfen zugefügt worden sind. Hierauf steigert man etwas die Temperatur und kocht schließlich das flüchtige Lösungsmittel fort. Eindampfen zur Trockne muß vermieden werden. Nach Auskühlung versetzt man mit 3 ml konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt, bis das Wasser entfernt ist und die Lösung sich schwärzt. Man läßt einige Minuten auskühlen, fügt nun 1,5 g Katalysatorgemisch nach Cole und Parks (10 g Quecksilberoxyd, 5 g metallisches Selen und 150 g Kaliumsulfat) und 1 ml Schwefelsäure zu, erhitzt bis zur Farblosigkeit und dann noch 30—45 min länger. Im Falle sehr schwer aufschließbarer Substanzen kocht man 2 Std lang. Das abgekühlte Aufschlußgemisch spült man mit 25 ml Wasser in das Destillationsgerät, versetzt mit 12,5 ml 48%iger Natronlauge und nach dem Vermischen mit 4 ml 44%iger Natriumthiosulfatlösung und destilliert im raschen Dampfstrom, bis 35 ml Destillat erhalten werden, die man in 10 ml 4%iger Borsäurelösung auffängt. Die Titration erfolgt mit 0,015 n Salzsäure unter Verwendung eines Mischindicators aus Bromkresolgrün und Methylrot. Eine Blindprobe ist erforderlich.

Das Verfahren liefert auf etwa 0,1—0,2% genaue Werte bei Stickstoffgehalten von 8 bis etwa 36%. H. Freytag.

Über die Mikrostickstoffbestimmung nach Kjeldahl in Verbindungen, die den Stickstoff in N-N-, N-N-N- oder NO_2-Bindung enthalten, setzten C. L. Ogg und C. O. Willits[4] frühere Untersuchungen fort. Diese hatten ergeben, daß eine vorausgehende Reduktion der Probe mit Jodwasserstoffsäure eine günstige Wirkung

[1] Analyt. Chemistry **24**, 760 (1952). Lehigh Univ., Bethlehem, Pa. (USA).

[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **216**, 68 (1933); vgl. diese Z. **100**, 427 (1935).

[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 61 (1946).

[4] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 288 (1952). Eastern Reg. Res. Lab., Philadelphia, Pa.

auf die Analysenresultate hat. Als Testsubstanzen dienten bei den früheren Versuchen *Methylorange* (I) mit einer N-N-Bindung und einer NH_2-Gruppe, bei den neuen Versuchen *Aceton-2,4-Dinitrophenolhydrazon* (II) (mit einer N-N-Bindung und 2 NO_2-Gruppen) und *Benzotriazol* (III) (mit einer N-N-N-Bindung). Die besten Werte (mittlere Streuung etwa 0,3% N) ergab II mit den beiden NO_2-Bindungen; das Verfahren scheint sich also für N-O-Bindungen besser zu eignen als für N-N- oder N-N-N-Bindungen. — *Arbeitsweise:* 10 mg Probe wurden im 30 ml-Kjeldahl-Kölbchen mit 1 ml 57%iger Jodwasserstoffsäure (D 1,70) 45 min unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen fügte man 5 ml Wasser und 10 ml Schwefelsäure zu, erhitzte, bis alles Wasser vertrieben war und die Schwefelsäure am Kolbenhals zurückfloß. Die Behandlung wurde mit neuem Wasserzusatz bis zur vollständigen Vertreibung der Jodwasserstoffsäure wiederholt. Dann gab man zur abgekühlten Flussigkeit 0,65 g K_2SO_4, 40 mg HgO und 1 ml Wasser und führte den Kjeldahl-Aufschluß 1 Std (bei N-N-Bindungen 4 Std unter doppeltem K_2SO_4-Zusatz) durch. Die weitere Behandlung erfolgte wie üblich. H. Zellner.

Die Bestimmung des Schwefels in Sulfanilamid durch Verbrennung nach der von O. E. Sundberg und G. L. Royer[1] beschriebenen Modifikation des Grote-Verfahrens soll nach A. Steyermark, R. Bass und B. Littmann[2] niedrige und regellose Werte liefern. O. E. Sundberg und G. L. Royer[3] stellen demgegenüber jedoch durch neue Versuche fest, daß bei Verbrennungstemperaturen zwischen 540 und 730° C stets richtige Werte mit einer Abweichung von ± 0,3% erhalten werden. Gleiche Ergebnisse liefern verschiedene Verbrennungsröhrchen einschließlich der Vycor-Quarzröhre. Verbrennung bei 460° C gab zu niedrige Werte, und es hinterblieben merkliche Mengen unzersetzten Materials. Der Pt-Katalysator ist zwar ein geeignetes Hilfsmittel, aber zur Verbrennung von Sulfanilamid selbst bei der Temperatur von nur 540° C nicht unbedingt erforderlich. H. Freytag.

Zur Bestimmung von Fluor in organischen Substanzen werden diese meist mit metallischem Natrium in der Nickelbombe zersetzt und anschließend wird das Fluor als Bleichlorfluorid gefällt. Da dabei in Anwesenheit von J, Br, S, P, As Fehler auftreten können, untersuchen R. Belcher, E. F. Caldas und S. J. Clark[4], durch welche Ionen die Bestimmung als PbClF gestört wird. Es ergab sich, daß Br^- und J^- nicht stören, da Bleibrom- bzw. -jodfluorid löslicher sind als Bleichlorfluorid. Dagegen stören PO_4^{3-}-, AsO_4^{3-}- und SO_4^{2-}-Ionen. Bei ihrer Anwesenheit kann nach einer etwas abgeänderten Fällungsmethode gearbeitet werden: Zur alkalischen NaF-Lösung gibt man 10 ml 20 vol%iges Wasserstoffperoxyd und kocht, eventuell nach Eintauchen eines platinierten Pt-Drahtes, bis das gesamte H_2O_2 zerstört ist. Dann versetzt man mit 2 Tropfen einer 0,4%igen Lösung von Bromphenolblau und 3 ml einer 10%igen NaCl-Lösung. Nach dem Verdünnen auf etwa 250 ml stellt man mit HNO_3 einen solchen pH-Wert ein, daß der Indicator eben blau gefärbt ist. Zu dieser Lösung gibt man 2 ml Salzsäure (1:1) und 5 g Bleinitrat, erhitzt so lange auf 70°—80° C, bis alles gelöst ist und fügt dann noch 5 g $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$ hinzu. Unter gelegentlichem Umrühren wird 30 min auf 70 bis 80° C gehalten und dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Man filtriert wäscht 3—4 mal mit je 15 ml einer gesättigten Lösung von Bleichlorfluorid und einmal mit kaltem Wasser. Filter und Niederschlag werden in einem Kolben mit

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 719 (1946).

[2] Analyt. Chemistry **20**, 587 (1948).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 907 (1952). Amer. Cyanamid Co., Calco Chem. Division, Bound Brook, N. J. (USA).

[4] Analyst (London) **77**, 602 (1952). Univ. Birmingham.

50 ml 2 n Salpetersäure erhitzt, bis der Niederschlag gelöst ist. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur gibt man für je 50 mg Chlorid 1 ml Nitrobenzol hinzu, versetzt mit einem Überschuß von 0,1 n $AgNO_3$-Lösung und titriert in üblicher Weise mit KSCN-Lösung zurück. G. Denk.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Literatur. H. Wüstenfeld-G. Haeseler: *Trinkbranntweine und Liköre, ihre Herstellung, Untersuchung und Beschaffenheit.* 3. Auflage. (6. Bd. von Pareys Bücherei für chemische Technologie, herausgegeben von B. Drews). XX, 550 Seiten mit 160 Abbildungen. Verlag Paul Parey, Berlin und Hamburg 1953. Preis kart. DM 43.—, Ganzleinen DM 46.—.

Nach einer ausführlichen Darstellung der geschichtlichen Entwicklung wird im I. Teil die Herstellung von Trinkbranntweinen und Likören unter Berücksichtigung aller Einzelheiten abgehandelt. Es werden nicht nur technische Verfahren, Berechnungen der Gehalte, Exportusancen und ähnliche Unterlagen angegeben, sondern die Darstellung enthält z. B. auch zahlreiche Definitionen und Angaben, die den Nahrungsmittelchemiker interessieren. Wenn auch schon in diesem I. Teil immer wieder analytische Angaben enthalten sind, so behandelt der II. Teil die Betriebskontrolle und Analyse in ausführlicher und zusammengefaßter Darstellung. Dabei werden neben den für Trinkbranntweine und Liköre benötigten Verfahren auch die Analyse des Betriebswassers, der Weine und Obstweine, der Fruchtsäfte und Sirupe sowie die Bestimmung der ätherischen Öle und Drogen besprochen. Das Buch schließt mit Angaben über das Abfüllen der fertigen Erzeugnisse, über die zeitgemäße, wohleingerichtete Likörfabrik, Begriffsbestimmungen, Gesetze und Verordnungen. Die übersichtliche Einteilung, die klare Darstellung sowie die ganze Auswahl des besprochenen Stoffes, die den neuesten Erkenntnissen entspricht, wird bei den großen persönlichen Erfahrungen des Verfassers dem Buch weite Verbreitung sichern. Die Ausstattung ist vorzüglich. A. Gehring.

Ein Gerät zur Bestimmung des Alkoholgehalts von Weinen wird von P. Fantoni[1] beschrieben. Man bestimmt den Siedepunkt von Wasser und den Siedepunkt des aus dem Wein abdestillierten Alkohol-Wassergemisches und findet mit Hilfe einer Tabelle den Alkoholgehalt. Das Verfahren trägt der Tatsache Rechnung, daß Weine je nach Herkunft verschiedene Bestandteile, wie Salze, Ester und Farbstoffe, enthalten, die den Siedepunkt ändern. Mit dem Ebulliometer von Malligand wird die Differenz der Siedepunkte von Wein und Wasser zur Alkoholbestimmung unter der Voraussetzung benutzt, daß er eine wäßrig-alkoholische Lösung darstelle, was eben nicht zutrifft.

Die neue Apparatur ist aus Abb. 1 ersichtlich. Das auf einem Metallstativ K befestigte Gerät besteht aus einem Metall- und Glaszylinder C_1, dessen oberer metallischer Teil an das Gehäuse mittels Bajonettverschluß angeschlossen ist. Der Metallzylinder C_2 mit Kühlwasser ist mit einem Auslaufhahn versehen (in der schematischen Abb. 1 nicht sichtbar). Durch diesen Zylinder verlaufen in axialer Richtung zwei Kupferröhren. Eine der Röhren ist mit einer Schraube T verschlossen, die über den Zylinder hervorragt. Die andere Röhre verbindet C_1 mit dem als Destillationsvorlage dienenden Glaszylinder C_3 mit Metallgehäuse. C_3 trägt ein Thermometer M sowie den kleinen zylinderförmigen Hahntrichter I. Ein kleiner Spiritusbrenner

[1] Rend. Ist. super. Sanità (Rom) 12, 740 (1949). Ist. sup. di Sanità, Rom.

kann unter C_1 oder C_3 angebracht werden. — Zur Ausführung der Bestimmung entfernt man den Schraubverschluß T und gießt über I Wasser in C_3 bis zur Marke L_1 ein. Dann verschließt man den Hahn und bringt mit dem Spiritusbrenner das Wasser zum Sieden. Man liest den dem Barometerstand entsprechenden Siedepunkt t_1 ab. Man nimmt den Zylinder C_3 ab, entfernt sorgfältig das Wasser und befestigt ihn wieder. Hierauf füllt man die Weinprobe in den Glaszylinder C_1 bis zur Marke l, setzt den Verschluß T auf, gibt den Spiritusbrenner unter C_1 und destilliert bis die Marke L_2 in C_3 erreicht ist, die zwei Drittel des Weinvolumens entspricht. In C_3 befindet sich nun der gesamte Alkohol des Weins mit einer gewissen Menge Wasser. Durch I füllt man nun bis zur Marke L_3 noch Wasser zu, womit das Volumen des Gemisches auf das der Weinprobe gebracht wird. Nach Entfernung des Verschlusses T bestimmt man den Siedepunkt des Wasser-Alkohol-Gemisches t_2. Aus der Tabelle, die dem Apparat beigefügt ist, läßt sich der der Differenz t_1—t_2 entsprechende Alkoholgehalt ablesen. H. Freytag.

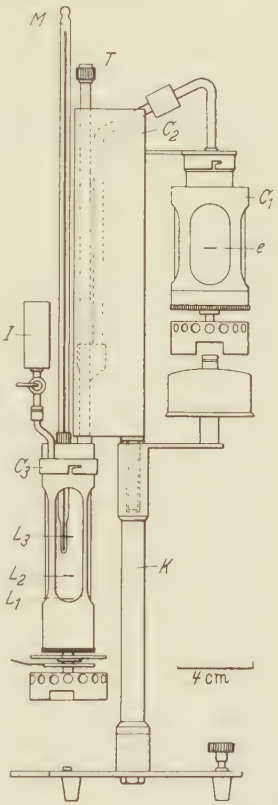


Abb. 1. Apparat zur Alkoholbestimmung im Wein n. Fantoni.

Die Ermittlung der flüchtigen Säuren in Weinen führen C. Violante und D. Imbrici[1] mit einem einfachen Gerät aus, das aus einem Rundkolben von 100 ml mit langem Hals besteht, der durch eine schräg aufsteigende Röhre mit einem absteigenden Kühler verbunden ist. Man destilliert gemäßigt in Gegenwart von granuliertem Bimsstein 50 ml Wein und fängt in einem genau graduierten Zylinder 36 ml auf. Das Destillat spült man in einen 200 ml-Kolben, erwärmt auf 70° C und titriert mit 0,1 n Lauge in Gegenwart von Phenolphthalein. Die verbrauchten ml Lauge multipliziert man mit 0,12, um die in 1 l enthaltenen flüchtigen Säuren (in g Essigsäure) zu erhalten. Für die Praxis kann man die Gerätschaften zum Destillieren und Titrieren in einem transportablen Kasten unterbringen. Titriert man mit einer Lösung, die 33,33‰ NaOH enthält, so erhält man direkt die flüchtigen Säuren je Liter. Die Bestimmung ist in 10 min durchführbar, die erhaltenen Werte sind von befriedigender Genauigkeit, wie sich auch aus Modellversuchen ergab. H. Freytag.

Bei der jodometrischen Bestimmung der Glucose nach dem Verfahren von Willstätter und Schudel[2] beeinflussen nach Ursula Lippold[3] Menge und Konzentration der alkalischen Pufferlösung, sowie die Reaktionsdauer den Oxydationsvorgang in hohem Maße, wenn man die Bestimmung in Halbmikro- oder Mikromaßstab ausführt. Unter den in der folgenden Tabelle zusammengestellten

[1] Ric. viticolt. **2**, 329 (1949). Lab. Chim. agrar., Scuola Enologica, Avellino (Italien).

[2] Vgl. U. Lippold, Z. Lebensmittelunters. **92**, 9 (1951); vgl. diese Z. **134**, 279 (1951/52).

[3] Biochem. Z. **323**, 115 (1952). Labor. d. Fa. M. Woelm, Eschwege/Werra.

Bedingungen ist das Verfahren aber gut brauchbar (Fehlergrenze ± 2%). Die Reaktionsdauer beträgt stets 90 min.

Zu bestimmende Menge Glucose	Pufferlösung Menge ml	Pufferlösung %-Gehalt a. Na_2CO_3 und an $NaHCO_3$	Vorgelegte Jodlösung	H_2SO_4 zum Ansäuern	$Na_2S_2O_3$ zur Rücktitration
1—2 mg in 10 ml Lösg.	0,4	je 5%	5 ml 0,02 n	1 ml 5%ig	0,005 n
2—5 mg in 10 ml Lösg.	2		10 ml 0,02 n	4 ml 5%ig	0,05 n
5—30 mg in 30 ml Lösg.	50	je 0,2%	10 ml 0,05 n	15 ml 5%ig	0,01 n
30—80 mg in 30 ml Lösg.	100		30 ml 0,05 n	25 ml 5%ig	0,01 n

Auf dieselbe Weise lassen sich *Oligo-* und *Polysaccharide* (nach Hydrolyse untersuchen. F. Neumann.

Glucose in Gegenwart von Maltose bestimmt D. Ramon[1] durch halbstündige Vergärung mit Backhefe bei p_H 7,0 und 37° C und Messung des dabei gebildeten Alkohols. Unter diesen Versuchsbedingungen werden auch große Mengen Maltose höchstens zu 1% angegriffen. Bei tieferen p_H-Werten steigt der Anteil der Maltosemitvergärung schnell an. In der halbstündigen Versuchszeit wird die Glucose vollständig umgesetzt; die Alkoholausbeute erreicht infolge von ungeklärten Nebenreaktionen aber nur 52—56% des nach der Gay-Lussacschen Gärungsgleichung theoretisch zu erwartenden Wertes, was bei der Berechnung zu berücksichtigen ist. Die Fehlergrenze beträgt im Mittel ungefähr ± 5%. *Ausführung.* In ein trockenes Zentrifugenglas von etwa 35 ml Inhalt gibt man 0,30 g Backhefe (Preßhefe), in ein anderes 3 ml Phosphatpufferlösung von p_H 7,0 (100 ml enthalten 50 ml m KH_2PO_4-Lösung und 29,6 ml n Natronlauge, Rest Wasser) und dazu 27 ml von der Glucose und Maltose enthaltenden Lösung, bringt beide Gläser im Brutschrank auf 37° C und gießt dann die Lösung zu der Hefe, die man durch Verrühren möglichst fein zerteilt. Nach halbstündiger Gärung zentrifugiert man die Hefe ab. Aus 25 ml der überstehenden Lösung destilliert man unter Benutzung einer Vigreux-Kolonne den Alkohol mit 15 ml Flüssigkeit in einen 25 ml-Meßkolben über, verdünnt mit Wasser auf 25 ml und bestimmt den Alkohol in 10 ml durch Oxydation mit salpetersaurer Kaliumdichromatlösung nach F. Postic, J. Courtois und J. Rabaté[2] unter jodometrischer Rücktitration des überschüssigen Oxydationsmittels. Den Alkoholwert eines mitgelaufenen Blindversuches mit Wasser an Stelle von Zuckerlösung zieht man vom Ergebnis ab. F. Neumann.

Für die Bestimmung von Kaliumbromat in Mehl gibt A. W. Armstrong[3] ein Verfahren an, bei welchem die Mehlsuspension durch gefälltes Zinkhydroxyd geklärt und das Bromat im Filtrat jodometrisch festgestellt wird. *Ausführung.* 50 g Mehl werden mit 200 ml Zinksulfatlösung (20 $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$ in 1 l H_2O gelöst) in Abständen von 10 min geschüttelt und unter starkem Schütteln aus einer Bürette mit 50 ml 0,4 n Natronlauge versetzt. Nach weiterem kräftigem Schütteln und 5 min langem Absetzen wird über Faltenfilter filtriert. 50 ml Filtrat pipettiert man in einen 250 ml-Kolben und gibt 10 ml einer ungefähr 4 n Schwefelsäure sowie 1 ml 50%iger Kaliumjodidlösung und 1 Tropfen Ammoniummolybdatlösung [3 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$ in 100 ml gelöst] zu. Hierauf verdünnt man mit 50 ml Wasser und fügt unter

[1] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **33**, 1756 (1951). Faculté de Pharm., Paris.

[2] J. Pharmac. Chim. [9] **1**. 526 (1940).

[3] Analyst (London) **77**, 460 (1952). Scott. Co-operative Wholesale Soc., Ltd., Regent Mills, Glasgow, C. 3 (England).

ständigem Rühren einen Überschuß von 5—10 ml einer frisch bereiteten 0,00359 n Thiosulfatlösung zu. Nach Zugabe von 5 ml Stärkelösung wird das überschüssige Thiosulfat mit 0,00359 n Kaliumjodatlösung zurücktitriert. 1 ml der 0,00359 n Maßflüssigkeit entspricht theoretisch 0,1 mg $KBrO_3$. Bei genauen Bestimmungen rechnet man aber nicht mit dieser theoretischen Beziehung sondern berücksichtigt die kleinen Verluste an Bromat bei den angewandten Operationen durch einen „Recovery-Factor", den man empirisch in Zusatzversuchen bestimmt. J. Koch.

Ein Vorschlag zur Vereinheitlichung der Fettbestimmung in Lebensmitteln wird von W. Stoldt[1] gemacht; danach wird das Lebensmittel, in möglichst großen Ausgangsmengen, mit Salzsäure aufgeschlossen und mit Äther extrahiert. — Man bringt das Untersuchungsmaterial durch Verrühren mit Wasser auf ein Volumen von etwa 100 ml (wenn es dieses Volumen nicht schon von vornherein hatte) und fügt 60 ml rauchender Salzsäure (D 1.19) und einige Bimssteinstückchen zu. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade erhitzt man über freier Flamme (Asbestdrahtnetz) unter Umrühren zum Sieden und erhält anschließend bei aufgelegtem Uhrglas in stetem Kochen. Noch heiß wird die Flüssigkeit mit heißem Wasser versetzt und durch ein angefeuchtetes Faltenfilter (∅ 27 cm) filtriert. Nach gründlichem Auswaschen mit heißem Wasser und gutem Abtropfen der Flüssigkeit wird das Filter mit dem Fett auf einem Uhrglas im Trockenschrank bei etwa 105° C *vollkommen* getrocknet (Trocknungsdauer 2—4 Std) und hierauf direkt, also ohne Extraktionshülse in den Soxhlet-Apparat gegeben. Etwa durch das Filter getretene Mengen Fett werden vor dem Nachspülen mit Äther vom Uhrglas mit Filterpapier oder Watte aufgenommen. Nach dem Extrahieren mit Äther bei guter Durchlaufgeschwindigkeit wird das Lösungsmittel aus dem 150—200 ml fassenden, mit einem feinen Glasstäbchen (zur Vermeidung von Siedeverzug) gewogenen Kolben abgedunstet. Nach einstündigem Trocknen bei etwa 105° C und Abkühlen im Exsiccator wird wieder gewogen. Bei Ausbeuten von über 2 g Fett wird nochmals eine halbe Stunde getrocknet und dann gewogen. — Einwaage, Kochzeit, Extraktionsdauer sind für die verschiedenen Lebensmittel in einer Übersicht angegeben. Die durchschnittliche Fehlergrenze der Bestimmung beträgt 0,04%. O. Reichard.

Den Gehalt an Calcium-Ionen in Milchultrafiltrat bestimmen W. Th. G. M Smeets und L. Seekles[2] durch Messung der Extinktion des Calcium-Purpursäurekomplexes[3] bei 480 mμ. Man pipettiert je 50 mm³ 0,1%iger Ammoniumpurpuratlösung (Murexid) zu a) 2 ml Pufferlösung (p_H 6,4), b) 2 ml Pufferlösung (p_H 6.4) + 0,2 Mol l Calciumchlorid und c) 2 ml Milchultrafiltrat. Von den drei Mischungen mißt man die Extinktionen (E_1. E_2,E_3) und berechnet den Calciumgehalt nach der Gleichung

$$\left[Ca^{++}\right] = \frac{1}{Ka'} \cdot \frac{E_c - E_a}{E_b - E_c}$$

Ka′ ist die „Assoziationskonstante" (das Reziproke der Dissoziationskonstanten) des Calciumpurpursäurekomplexes und kann experimentell ermittelt werden, wenn man das Milchultrafiltrat durch eine Calciumsalzlösung von bekanntem Gehalt ersetzt. Ka′ beträgt etwa 250 bei einer Ionenstärke von $\mu = 0{,}08$. — E_c muß um den Betrag der Extinktion des reinen Ultrafiltrats korrigiert werden. F. Neumann.

---

[1] Fette und Seifen **54**, 206 (1952).

[2] Nature (London) **169**, 802 (1952). Lab. Veterin. Biochem., Univ. Utrecht.

[3] Vgl. G. Schwarzenbach und H. Gysling, Helv. chim. Acta **32**, 1314 (1949); vgl. diese Z. **135**, 370 (1952).

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Literatur. C. Kröger: *Grundriß der Technischen Chemie. Teil IV: Technische Brennstoffchemie.* 227 Seiten mit 117 Abbildungen. Verlag Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen. Preis kart. DM 18.80.

In ähnlicher Weise wie in den bereits in dieser Zeitschrift[1] besprochenen II. und III. Teilen des Grundrisses der technischen Chemie wird nun die Brennstoffchemie abgehandelt, die infolge ihrer großen wirtschaftlichen Bedeutung besonderes Interesse verdient. Nach einleitenden Ausführungen über Vorkommen, Gewinnung und Produktion der Brennstoffarten werden zunächst die Entstehung und Zusammensetzung der festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffe eingehend erörtert. Daran schließt sich die Darstellung der Veredlung der Brennstoffe, die in physikalische Arbeitsvorgänge wie Pressen, Carburieren, Sortieren, Destillieren, Waschen usw. und in chemische Umsetzung von Beimengungen wie Raffinieren und Gasreinigung unterteilt wurde. Den Abschluß bildet der mit Brennstoffwandlung bezeichnete Abschnitt. In ihm werden zunächst homogene Reaktionen wie Spalten, Cracken, Polymerisieren und Alkylieren besprochen. Dann folgen heterogene Reaktionen wie Entgasen und Vergasen und schließlich katalytische Reaktionen wie homogene und heterogene Katalysen.

Auch für diesen IV. Teil, mit dem der organische Teil des Grundrisses der technischen Chemie beginnt, ist zu sagen, daß auf engem Raum eine große Fülle von Tatsachen mitgeteilt wird. Zahlreiche Übersichtstabellen vermehren noch wesentlich die Menge der Zahlenangaben. Jedoch setzen die zahlreichen, durch die Art der Anordnung des Stoffes bedingten Hinweise auf andere Abschnitte voraus, daß der Leser alle Bände des Grundrisses erwirbt, wenn auch der Verfasser in diesem Teil vielfach eine etwas breitere Darstellung wählte. Ohne Frage wird auch der Band: Technische Brennstoffchemie sich viele Freunde unter den Interessenten gewinnen.

A. Gehring.

Die zur Bestimmung des gelben Phosphors in rotem Phosphor von P. I. Bogatkov[2] ausgearbeitete Methode beruht auf der Oxydation des gelben Phosphors mit Jod gemäß der Gleichung $4P + 6J_2 + 12H_2O \rightarrow 4H_3PO_3 + 12HJ$. Die Methode kann sowohl jodometrisch als auch photocolorimetrisch durchgeführt werden. — Man verdünnt eine bestimmte Menge Phosphorlösung in Benzol mit dem 3fachen Volumen 96%igem Alkohol und gibt aus einer Mikrobürette eine genau abgemessene Menge wäßriger Jodlösung mit geringem Überschuß (etwa 0,5 ml) zu. Gemäß der Gleichung entsprechen 12,29 mg Jod 1 mg Phosphor, oder 1 ml 0,1 n Jodlösung 1,033 mg Phosphor. Der Jodüberschuß wird nach 10—15 min mit Thiosulfatlösung ohne Anwendung von Stärke zurücktitriert. Eine Reaktion zwischen Benzol und Jod findet unter den angegebenen Bedingungen nicht statt. Der mittlere Bestimmungsfehler beträgt $\pm$ 1,0 bis 1,5%. Bei Serienbestimmungen ist es zweckmäßig die colorimetrische Methode anzuwenden, wobei der Jodüberschuß in der wäßrigen Schicht colorimetriert wird. Man mißt die Lichtadsorption im Wellenlängenbereich 5100—4800 Å. Die Eichskala wird durch Verdünnen einer Standardjodlösung in Alkohol-Benzol-Wassergemisch hergestellt. Die volumetrische und die colorimetrische Methode geben die gleichen Resultate. A. Trofimow.

---

[1] Diese Z. **135**, 375 (1952).

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **1950**, H. 10, 1192 [Russisch]. Inst. für Arbeitshyg., Gorkij.

Bei der Bestimmung von Beryllium in Beryll gibt P. I. Brewer[1] der von R. Přibil und J. Kucharský[2] veröffentlichten Methode vor allem wegen der Zeitersparnis den Vorzug vor der Oxinmethode. Das Verfahren ist innerhalb 1% genau. Geringfügige Berylliumverluste durch Löslichkeit von $Be(OH)_2$ in Ammoniak werden durch Mitfallen kleiner Mengen von SiO_2, Fe, Al usw. aufgewogen. Wenn die Probe mehr als 2 mg TiO_2 enthält, fällt dieses zum Teil mit dem Beryllium aus; es muß im Niederschlag bestimmt und vom BeO-Gewicht abgezogen werden.

Ausführung. 1 g des feingemahlenen Berylls schmelzt man etwa 15 min mit 4 g Natriumcarbonat und löst dann die auf eine Stahlplatte ausgegossene Schmelze in 60 ml Salzsäure (1:1). Nach Abrauchen mit 30 ml Schwefelsäure (1:1) bis zum Auftreten von Dämpfen verdünnt man die abgekühlte Lösung mit 50 ml Wasser und 5 ml konzentrierter Salzsäure. Die unlöslich gewordene Kieselsäure filtriert man, glüht und raucht mit Flußsäure wie üblich ab. Der Fluorierungsrückstand wird mit ein wenig Pyrosulfat aufgeschlossen, die Schmelze in Wasser gelöst und mit dem Filtrat vereinigt. Man setzt 40 ml 10%iger Komplexonlösung und einige Tropfen Thymolblauindicator zu, erhitzt auf etwa 80° C und versetzt mit Ammoniak, bis der Indicator tiefblau gefärbt ist. Am nächsten Morgen filtriert man, wäscht 15 mal mit kalter 2%iger Ammoniumchloridlösung, die gegen Thymolblau eben alkalisch reagiert, trocknet und glüht den Niederschlag. Zur Trennung von mitgefällten Resten Kieselsäure, Phosphat und Aluminium schmelzt man mit 3 g Soda 10 min lang über rauschendem Brenner, laugt mit 400 ml heißem Wasser aus, filtriert, wäscht gründlich mit heißem Wasser und glüht bei voller Rotglut im vorher benützten Platintiegel und wägt. Das erhaltene Berylliumoxyd wird nochmals mit Natriumpyrosulfat geschmolzen, die Schmelze wird in Schwefelsäure (1:19) gelöst, in der Lösung bestimmt man etwa vorhandenes Titan mit Wasserstoffperoxyd colorimetrisch. H. Zellner.

Zur Bestimmung von Siliciumdioxyd im Calciumcarbid wenden P. S. Oks und T. M. Širjaeva[3] die colorimetrische Methode an, die auf der Messung der Intensität der gelben Färbung des Silicomolybdatkomplexes oder der blauen Färbung, welche bei der Reduktion des Komplexes entsteht, beruht. Die besten Ergebnisse werden erhalten bei Verwendung von Hydrochinon mit Natriumsulfit als Reduktionsmittel in acetatgepufferter Lösung. — Man schmelzt 1 g Carbid mit 4 g eines Gemisches aus wasserfreier Soda und Borax (3:2) 30 min lang im Platintiegel bei 940—960° C. Die Schmelze wird in heißem Wasser unter Zugabe von 11 ml konz. Salzsäure gelöst. Die Flüssigkeit wird im 250 ml-Meßkolben bis zur Marke verdünnt. 5 ml der Lösung werden im 100 ml-Meßkolben mit 5%igem Ammoniak gegen Phenolphthalein neutralisiert, mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure wieder angesäuert, mit Wasser auf 50 ml verdünnt und nach Zugabe von 5 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung (in n Schwefelsäure) 5 min auf siedendem Wasserbad erwärmt. Zur abgekühlten Lösung gibt man 5 ml 2%ige Hydrochinonlösung, 15 ml 20%ige Natriumsulfitlösung und nach 20 min 20 ml Natriumacetatlösung (340 g je Liter), verdünnt mit Wasser bis zur Marke und colorimetriert. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve. Die Standardlösungen werden aus reinem $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ hergestellt. Anwesendes Phosphat stört bei der angewendeten Acidität (etwa p_H 1,3) nicht, da der Phosphormolybdatkomplex erst bei höherer Acidität gebildet wird. — Die Analysenwerte stimmen mit den Ergebnissen der Gewichtsanalyse auf 0,09% überein. Die Analysendauer beläuft sich auf 1,5 Std. A. Trofimow.

---

[1] Analyst (London) **77**, 539 (1952). Geolog. Survey, Salisbury, Süd-Rhodesien.

[2] Coll. Trav. Chim. Tchécosl. **15**, 132 (1950); vgl. diese Z. **134**, 211 (1951/52).

[3] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1250 (1950) [Russisch]. Chemischer Betrieb Tschernoretschensk.

Einen Trennungsgang zur Bestimmung der einzelnen Zinkverbindungen in komplexen zinkhaltigen Produkten beschreiben E. Frenay, R. Collée und H. Grodent[1]. Die Trennung besteht in der schrittweisen Anwendung von Lösungsmitteln, von denen immer nur eine Verbindungsform erfaßt wird. Der bereits bekannte Trennungsgang von V. Tafel und G. Sille[2], der bei der Überprüfung keine günstigen Resultate gab, wurde abgeändert und besonders durch Verwendung von Ricinolsäure als spezifischem Lösungsmittel für Zinkoxyd verbessert. Die angegebenen, wenn auch etwas Zeit erfordernden Behandlungen und Temperaturen sind genau einzuhalten. — *Ausführung.* Man verwendet 5 g der durch ein 325 Maschensieb getriebenen Probe. 1. *Die Bestimmung von Zinksulfat* erfolgt durch Behandeln der Probe mit 300 ml Wasser von 60° C, Filtrieren und Waschen des Ungelösten mit 60° C warmem Wasser. Zinksulfat befindet sich im Filtrat, in welchem man den Zinkgehalt ermittelt. Der Rückstand wird noch mit heißem Alkohol gewaschen und dann bei niedriger Temperatur getrocknet. — 2. *Bestimmung von Zinkoxyd.* Man vermischt den vollständig trockenen Rückstand unter Umschwenken mit 6—8 ml Methanol und 60 g Ricinolsäure von 45—50° C und kocht dann am Rückflußkühler, bis Zinkoxyd völlig in Lösung gegangen ist. Die Kochdauer ist je nach dem zu untersuchenden Material sehr verschieden. Im allgemeinen ist es notwendig, 4mal nacheinander je 8 Std immer mit frischem Lösungsmittel zu erhitzen. Schließlich verdünnt man mit 100 ml heißem Alkohol, filtriert, wäscht mit heißem Alkohol und bestimmt Zink im Filtrat. — 3. *Bestimmung von ZnS.* Zum Rückstand von 2 fügt man in einem hohen, mit Uhrglas bedeckten Becherglas 95 ml reines Perhydrol und behandelt 1 Std lang bei 60° C, wiederholt dies, wenn notwendig, bis zu 3mal, filtriert und bestimmt das in Lösung gegangene Zink. — 4. *Bestimmung von metallischem Zink.* Dieses ist durch die vorausgegangene Oxydation in Zinkoxyd umgewandelt worden, falls nicht zu große Mengen vorliegen. Man löst also aus dem Rückstand von Stufe 3 wiederum durch 2—3stündige Einwirkung von Ricinolsäure wie bei 2 das neugebildete Zinkoxyd und bestimmt es im Filtrat. — 5. *Bestimmung von Zink-Kupferlegierung.* Man behandelt den Rückstand von 4 2 Std lang bei 100° C mit 300 ml einer 5%igen Silbernitratlösung und bestimmt Zink aus der Lösung nach Trennung von Silbernitrat und von Fremdmetallen. — 6. *Zur Bestimmung von Zinksilicat* ($2ZnO \cdot SiO_2$) behandelt man das Ungelöste von 5 mit 1250 ml 0,1n Schwefelsäure 2 Std lang bei Zimmertemperatur und bestimmt das Zink im Filtrat. — 7. *Zinkferrit* ($ZnO.Fe_2O_3$) findet man durch Behandeln des Ungelösten von 6 mit 35—40 ml konzentrierter Salzsäure zunächst in mäßiger Wärme, dann in der Siedehitze und Bestimmung des in Lösung gegangenen Zinks. — 8. *Zinkaluminat.* ($ZnO.Al_2O_3$). Den Rest des Ungelösten schmelzt man im Platintiegel mit 35—40 g Kaliumhydrogensulfat, löst die erkaltete Schmelze mit kochendem Wasser und bestimmt im Filtrat das Zink. H. Zellner.

Eine Bestimmungsmethode der verschiedenen Arten des Schwefels in Gesteinen und Erzen wird von A. T. Černyj und K. V. Podojnikova[3] beschrieben. Die Methode beruht auf der Bildung von H_2S beim Erhitzen des Erzes mit metallischem Calcium in einer Atmosphäre von CO_2 und Wasserdampf. Der Schwefelwasserstoff wird anschließend jodometrisch bestimmt. Bei dem Glühprozeß wird zunächst CaS gebildet, welches leicht hydrolysiert. Sulfatschwefel wird durch Calcium nur in Gegenwart von Oxalsäure reduziert. — *Zur Bestimmung der oxydierbaren Form des Schwefels* (*freier Schwefel*) werden 0,5—1,0 g Erz mit Calcium (1 g Ca je 0,2 g Erz)

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 31 (1952). Univ. Lüttich.

[2] Z. angew. Chem. **43**, 948 (1930) und **44**, 792 (1931); vgl. diese Z. **90**, 376 (1932).

[3] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **1950**, H. 10, 1189 [Russisch]. Landw.-Inst. Lwow.

vermischt. Das Gemisch wird in einem Porzellanschiffchen in einem Quarz- oder Porzellanrohr bei 800° C erhitzt. Gleichzeitig wird CO_2, welches vorher eine mit Wasser gefüllte Waschflasche passierte, durch das Rohr geleitet. Der gebildete Schwefelwasserstoff wird in einem Gemisch von Cadmium- und Zinksalzlösungen aufgefangen und jodometrisch bestimmt. Der Gehalt an *Sulfatschwefel* errechnet sich aus der Differenz: Gesamtschwefel – oxydierbarer Schwefel. *Zur Bestimmung des Gesamtschwefels* wird das Erz mit Calcium + Oxalsäure erhitzt. *Zur Bestimmung des Sulfidschwefels* werden 0,5—2 g Erz mit Al_2O_3 in einem Porzellanschiffchen im Quarz- oder Porzellanrohr 1—1,5 Std bei 400° C erhitzt unter gleichzeitigem Überleiten von HCl-haltigem CO_2. Hierzu leitet man CO_2 durch konz. Salzsäure. Der gebildete Schwefelwasserstoff wird wie oben aufgefangen und titriert. — *Zur Bestimmung des Disulfid-(Pyrit-) Schwefels* werden 0,2—1,0 g Erz mit Al_2O_3 (1 g je 0,2 g Erz) gut vermischt und 1 Std bei 800° C erhitzt unter gleichzeitigem Überleiten von wasserdampfhaltigem CO_2. Der gebildete Schwefelwasserstoff wird wie oben aufgefangen und titriert. Die gefundene Schwefelmenge entspricht dem Gehalt an Sulfidschwefel und der halben Menge Disulfidschwefel. Der *Gehalt an Pyrrhotinschwefel* errechnet sich aus der Differenz: Gesamtmenge des oxydierbaren Schwefels – (Sulfid- + Disulfidschwefel). Der Bestimmungsfehler beträgt bei allen Analysen etwa 0,05%. A. Trofimow.

Die Bleibestimmung in bariumhaltigen Erzen und ihren Anreicherungsprodukten nach S. Ju. Fajnberg, L. B. Zajčikova und S. M. Frajberg[1] beruht auf der Fällung von Blei als Chromat aus salpetersaurer Lösung und anschließender volumetrischer Bestimmung des Chromats. Ammoniumsalze müssen vor der Bestimmung entfernt sein, da sie viel zu niedrige Resultate veranlassen. — Man erwärmt 1 g geröstetes Erz bei einem Bleigehalt von weniger als 1% oder 0,3—0,5 g Erz bei höherem Bleigehalt 10 min mit 10 ml konz. Salzsäure und engt dabei auf 1—2 ml ein, gibt dann 5 ml konz. Salpetersäure zu und verdampft vorsichtig. Der Rückstand muß noch schwach feucht sein. Nach Zugabe von 80 ml verdünnter Salpetersäure (15 ml konz. HNO_3 in 1 Liter Wasser) wird zum Sieden erhitzt, zu der siedenden Lösung unter Rühren 10 ml 7%ige Ammoniumchromatlösung zugegeben, 3—4 min gekocht und 2—3 Std, bei geringem Bleigehalt bis zum nächsten Tag stehengelassen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit heißem, schwach essigsaurem Wasser 8—10mal gewaschen, auf dem Filter mit 20—30 ml Chloridgemisch (bestehend aus 1 Liter gesättigter NaCl-Lösung, 150 ml Wasser und 100 ml konz. Salzsäure) und dann mit heißem Wasser gewaschen. In der erhaltenen Lösung wird Chromat jodometrisch bestimmt oder bei höherem Bleigehalt mit Lösungen von Mohrschem Salz und Kaliumdichromat unter Verwendung von Phenylanthranilsäure als Indicator titriert. A. Trofimow.

Die Bestimmung der sekundären Sulfide des Kupfers in Kupfer-Zink-Sulfiderzen nach M. N. Fedorova[2] beruht auf ihrer Löslichkeit in verdünnter Kaliumcyanidlösung. Man schüttelt 1—2 g Erzpulver 1 Std mit 100—200 ml 1%iger Kaliumcyanidlösung, wobei sekundäre Kupfersulfide (*Covellin*), Sulfatkupfer, oxydiertes freies Kupfer und geringe Mengen Chalkopyritkupfer (0,5—1,0%) in Lösung gehen. Der unlösliche Rückstand enthält oxydiertes gebundenes Kupfer und primäre Kupfersulfide (*Chalkopyrit*). In einer parallelen Einwaage werden Sulfat- und oxydiertes Kupfer bestimmt. Man ermittelt aus der Differenz die Menge der sekundären Sulfide. A. Trofimow.

---

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 771 (1950) [Russisch]. Staatl. Inst. f. Buntmetalle.

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 904 (1950) [Russisch]. Wiss. Forsch.-Inst. „Mechanobr".

Zur Bestimmung des metallischen Eisens in Eisenerzen wird nach A. T. Černyj und K. V. Podojnikova[1] die Erzeinwaage mit Al_2O_3 und Schwefelblumen in CO_2-Atmosphäre geglüht. Anschließend wird über das Gemisch ein mit Salzsäure-dämpfen beladener CO_2-Strom geleitet. Metallisches Eisen geht in Eisen(II) über, wobei eine äquivalente Menge H_2S frei wird, die man jodometrisch bestimmt. Da die sulfidischen Erze ebenfalls unter H_2S-Entwicklung zersetzt werden, muß die Bestimmung des sulfidischen Schwefels aus einer getrennten Einwaage erfolgen, um eine entsprechende Korrektur bei der ersten Bestimmung einzuführen. — Man erhitzt 0,3—0,5 g Erz mit 2—3 g Al_2O_3 und etwas Schwefelblumen in einem trokkenen CO_2-Strom im Quarzrohr bei 800° C, leitet das Kohlendioxyd nach 1—2 min durch eine Waschflasche mit rauchender Salzsäure und fängt den entwickelten Schwefelwasserstoff in einem Gemisch von Cadmium- und Zinkacetatlösung auf. Der Prozeß dauert etwa 20 min. Der absorbierte Schwefelwasserstoff wird jodometrisch bestimmt. Zur Bestimmung des sulfidischen Schwefels werden 1—2 g Erz mit Al_2O_3 auf 800° C erhitzt unter gleichzeitigem Überleiten von chlorwasserstoffhaltigem CO_2. Die erhaltene Schwefelmenge wird auf Eisen umgerechnet und von dem Wert das Ergebnis der ersten Bestimmung abgezogen, die Differenz entspricht dem Gehalt von metallischen Eisen im Erz. Die Genauigkeit der Methode beträgt —0,03 bis +0,05%.

Die Bestimmung des metallischen Eisens in Eisenerzen nach B. A. Sosnovsky[2] beruht auf der Überführung von Eisen durch Einwirkung von Kupfersulfatlösung in Eisen(II)-sulfat und anschließender Titration von Fe^{2+} mit $KMnO_4$-Lösung. Man bringt in einen 150 ml-Kolben 2 g Erz, gibt 15 ml neutrale 10%ige Lösung von wasserfreiem Kupfersulfat zu, verdünnt mit 15 ml Wasser und erhält 15 bis 20 min lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers im schwachen Sieden. Die Flüssigkeit wird danach abgekühlt, in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt, mit Wasser bis zur Marke verdünnt und durch ein trockenes Filter filtriert, wobei die ersten 10—15 ml Filtrat verworfen werden. Man versetzt 50 ml des Filtrates mit 50 ml Schwefelsäure (1:4) und titriert Eisen potentiometrisch mit $KMnO_4$-Lösung (1 ml $KMnO_4$-Lösung entspricht zweckmäßig 1 mg Fe). Bei visueller Titration ist ein Blindversuch mit bekanntem Eisengehalt erforderlich, da der Übergang der Färbung von Blaugrün nach Violettblau erst bei einem Überschuß an $KMnO_4$-Lösung festzustellen ist. A. Trofimow.

Eine rationelle Analyse der Nickelerze gründen A. T. Černyj und K. V. Podojnikova[3] auf die Zersetzung der nickelhaltigen Mineralien beim Erhitzen mit Aluminiumoxyd, das als Katalysator wirkt. In einer Atmosphäre von CO_2-H_2O oder CO_2-HCl-H_2O erfolgt je nach dem Material und der Temperatur eine mehr oder weniger weitgehende Umwandlung unter Bildung von leichtflüchtigen Verbindungen und verschieden löslichen Rückständen. — *Die Bestimmung von Nickel in Arseniden* (A) beruht darauf, daß die Arsenide (Nickelin) beim Glühen des Erzes mit Al_2O_3 bei 600—650° C in HCl-CO_2-H_2O-Atmosphäre nicht zersetzt werden. Alle anderen nickelhaltigen Mineralien werden unter Bildung von Nickeloxyd und anderen Zersetzungsprodukten hydrolysiert. Disulfide geben S und H_2S; Arsenosulfide H_2S, As_2O_3 oder $AsCl_3$; Sulfide H_2S und zuweilen S. — Man erhitzt in einem Porzellanschiffchen 0,5—1,0 g Erz mit 2—3 g Al_2O_3 in feuchtem CO_2-HCl-Strom

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **1950**, H. 11, 1308 [Russisch]. Landwirtsch. Inst. Lwow.

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **1950**, H. 7, 872 [Russisch].

[3] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 899 (1950) [Russisch]. Landwirtsch. Inst. Lwow,

im Quarzrohr bei 600° C und fängt die flüchtigen Zersetzungsprodukte in 3 hintereinander geschalteten Waschflaschen auf. Das erste Gefäß enthält Wasser zur Absorption von $AsCl_3$, das zweite und dritte enthalten zur Bindung von H_2S Zink- und Cadmiumacetatlösungen. Nach beendeter H_2S-Entwicklung wird bis zum Abkühlen des Rohres noch CO_2 durchgeleitet, die nichtflüchtige Substanz wird mit Salzsäure (1,12) auf dem Wasserbad behandelt, filtriert, der Rückstand mit salzsaurem Wasser gewaschen und mit dem Filter in einem Becherglas mit Salpetersäure in der Wärme bis zur vollständigen Zersetzung der Arsenide behandelt. Die erhaltene Lösung wird mit Lauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, zum Sieden gebracht und filtriert. Der Niederschlag wird erneut in Salpetersäure gelöst und die Fällung wiederholt. In den vereinten Filtraten wird Arsen, im Niederschlag Nickel bestimmt. Die gefundene Nickelmenge entspricht seinem Gehalt in den Arsenidmineralien (A). — *Zur getrennten Bestimmung von Nickel in Nickelin, Chloanthit und Smaltin* wird eine zweite Einwaage mit Al_2O_3 bei 350° C in CO_2-HCl-H_2O-Atmosphäre bis zum Aufhören der H_2S-Entwicklung erhitzt. Die Masse wird dann 1 Std mit Salzsäure (1,12) behandelt, der Niederschlag filtriert, mit salzsaurem Wasser gewaschen und Arsen bestimmt. Die erhaltene Arsenmenge entspricht dem Gehalt von Nickelin und Diarseniden. Wird dieser Wert von dem zweifachen Arsengehalt, erhalten nach dem Glühen der Erzeinwaage bei 600° C, abgezogen, so entspricht die Differenz dem im Nickelin gebundenen Arsengehalt. Durch Abzug des im Nickelin gebundenen Nickelgehaltes von dem Gesamtgehalt in Nickelin und Diarseniden wird der Nickelgehalt in Diarseniden (Chloanthit und Smaltin) erhalten. — *Die Bestimmung von Nickel in Disulfiden* (B) *(Pyriten)* erfolgt durch Erhitzen des Erzes mit Al_2O_3 in CO_2-H_2O-Atmosphäre bei 600—650° C in der Dauer von 1—1,5 Std. Die geglühte Probe wird in CO_2-Atmosphäre mit Salzsäure behandelt. Der Rückstand, der die Nickeldisulfide und -arsenide enthält, wird mit salzsaurem Wasser gewaschen und mit dem Filter mit Salpetersäure bis zur vollständigen Zersetzung der Arsenide und Disulfide behandelt. In der Lösung wird Nickel bestimmt. Durch Abzug des gefundenen Nickelgehaltes von A wird die in Form von Disulfiden gebundene Nickelmenge (B) erhalten. — *Zur Bestimmung von Nickel in Arsenido-Sulfidverbindungen* (C) — NiAsS und (Ni, Co) AsS — wird mit Al_2O_3 bei 350 bis 400° C in CO_2-H_2O-Atmosphäre erhitzt, mit Salzsäure behandelt, filtriert, der Niederschlag mit salzsaurem Wasser gewaschen und mit Salzsäure behandelt. In der Lösung wird Nickel bestimmt, seine Menge entspricht dem Gehalt von Arseniden, Disulfiden und Arsenidosulfiden. Durch Abzug von (A + B) von dem erhaltenen Wert erhält man die Menge der Arsenidosulfidmineralien (C). — *Zur Bestimmung von Nickel in Sulfaten* (D), werden 10 g Erz auf dem Wasserbad 1,5—2 Std mit 1,5 n Ammoniumacetatlösung in CO_2-Atmosphäre behandelt. Nach Trennung des Rückstandes wird im Filtrat Nickel bestimmt, das dem Gehalt von Nickelsulfat (*Morenosit* und *Pyromelin*) entspricht. — *Zur Bestimmung von Nickel in Sulfiden* (E) werden 0,5—1,0 g Erz auf dem Wasserbad 1 Std mit 50 ml 2 n Ammoniumtartratlösung und 50 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd behandelt, filtriert und im Filter wird Nickel bestimmt. Durch Abzug der Summe (A + B + C + D) von dem erhaltenem Wert erhält man den Gehalt von Sulfiden (*Millerit, Polydimit, Violarit, Petlandit*) (E). — *Zur Bestimmung von Nickel in Arsenat* (*F*) werden 0,5—1,0 g Erz auf dem Wasserbad mit 100 ml eines Gemisches von 50 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd, 50 ml konz. Ammoniak und 18,5 g Ammoniumtartrat 1 Std behandelt. Man filtriert und bestimmt das Nickel im Filtrat. Wird von dem erhaltenem Wert die Summe A + B + C + D + E abgezogen, so entspricht die Differenz dem Arsenatnickel (*Annabergit*). — Das *Silicatnickel* entspricht der Differenz zwischen der Gesamtnickelmenge und der Summe A + B + C + D + E + F.

A. Trofimow.

Zur Bestimmung der Alkalimetalle in Silicaten wenden A. K. Babko und E. V. Romanišina[1] die Kalkmethode an, bei welcher die Zersetzung des Silicates nur mit Flußsäure durchgeführt wird. Der Verdampfungsrückstand, bestehend aus Fluoriden (AlF_3, CaF_2 u. a.) und Silicofluoriden (Na_2SiF_6), wird mit Calciumhydroxydüberschuß behandelt, wobei einige Fluoride in Hydroxyde übergehen, andere in unverändertem Zustand bleiben, während Silicofluoride unter Bildung von unlöslichem Calciumfluorid und Calciumsilicat zersetzt werden. Die Alkalimetalle gehen als Hydroxyde in Lösung. — Man benetzt in einer Platinschale 0,5—1,0 g Silicat mit einer geringen Menge Wasser, fügt 10 ml Flußsäure zu und verdampft. Der trockene Rückstand wird mit 25 ml heißem Wasser verrührt, mit 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt, worauf man frischgeglühtes Calciumoxyd in kleinen Anteilen bis zur beständigen Rotfärbung und danach noch in einer Menge von 0,5 g im Überschuß zugibt. Der Gesamtverbrauch an CaO beträgt etwa 1,5 g je 1 g Einwaage. Die Schale wird zugedeckt. 1 Std auf siedendem Wasserbad gehalten, dann wird filtriert, der Niederschlag mit heißem Kalkwasser gewaschen, in das Filtrat leitet man 5—10 min lang CO_2 ein und kocht 5—10 min. Das ausgeschiedene $CaCO_3$ wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Filtrat werden Natrium- und Kaliumcarbonat nach einer der folgenden Methoden bestimmt: a) nach Abkühlen der Flüssigkeit wird in Gegenwart von Methylorange die Summe der Carbonate mit 0,1 n Salzsäure titriert; b) nach Ansäuern mit Salzsäure wird verdampft, vorsichtig geglüht und ausgewogen. Die Methode gibt völlig befriedigende Resultate und ist wesentlich schneller auszuführen als die von Berzelius.

A. Trofimow.

Zur Bestimmung von Calciumoxyd in Siemens-Martin- und Hochofenschlacken versetzen I. V. Granovskij und F. G. Družinin[2] 0,5 g feinzerkleinerte Schlacke in einer Platinschale mit 0,3 g Natriumfluorid und 2 ml konz. Schwefelsäure und erwärmen 1—2 min auf dem Sandbad bis zur intensiven Entwicklung weißer Nebel. Nach Zugabe von 10 ml konz. Salzsäure und 10 ml heißem Wasser wird das Gemisch in einen 750 ml-Erlenmeyer-Kolben übergeführt, mit 10 ml 25%iger Weinsäure versetzt, bis zur Auflösung der Salze erwärmt und mit 10 ml konz. Ammoniak neutralisiert. Man fällt Calcium bei Siedehitze mit 50 ml heißer 5%iger Ammoniumoxalatlösung, kocht weitere 1—2 min, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit warmem Wasser (40—50° C) und überführt zusammen mit dem Filter in den Fällungskolben. Man gibt dann 100 ml heißes Wasser und 50 ml Schwefelsäure (1:4) zu, erwärmt auf 70—80° C und titriert mit Kaliumpermanganat bis zur schwachrosa Färbung, die $\frac{1}{2}$ min beständig sein soll. Die Bestimmung kann in 20—25 min durchgeführt werden, die Genauigkeit beträgt $\pm 2-3\%$. Parallelbestimmungen differieren um 0,5—0,6%. Für Betriebsanalysen kann die Bestimmung auch in einer Porzellanschale durchgeführt werden.

A. Trofimow.

Zur Bestimmung von MnO, Al_2O_3 und P_2O_5 in Siemens-Martin-Schlacken verwendet V. I. Žuravskaja[3] an sich bekannte photocolorimetrische Methoden, die eine Analyse der einzelnen Komponenten in 10—15 min ermöglichen. — *Die Bestimmung von MnO* erfolgt nach der Persulfat-Silbermethode. Man löst 0,1 g der feinzerkleinerten Einwaage nach Zufügen von 30 ml heißem Wasser in 10 ml

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **1950**, H. 12, 1417 [Russisch]. Akad. der Wiss., Inst. allg. anorg. Chemie (UdSSR).

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **1950**, H. 11, 1304 [Russisch]. Metallurgischer Betrieb „Stalin".

[3] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **1950**, H. 11, 1302 [Russisch]. Metallurgisches Institut Dnjepropetrovsk.

Salpetersäure (1,4) und bringt im 100 ml-Meßkolben auf das Volumen. 10 ml der Lösung versetzt man in einem anderen 100 ml-Meßkolben mit 10 ml Säuregemisch (40 ml Phosphorsäure + 40 ml Schwefelsäure in 500 ml Wasser) und oxydiert das Mangan mit 5 ml 25%iger Ammoniumpersulfatlösung in Gegenwart von 2 bis 3 Tropfen 1%iger Silbernitratlösung bei Siedehitze. Nach 1—2 min wird abgekühlt, mit Wasser bis zur Marke verdünnt und colorimetriert. — *Für die Bestimmung von* Al_2O_3 dient das Verfahren mit Aluminon. a) Bestimmung nach Trennung von SiO_2. Man löst 1 g Substanz und verdünnt die Lösung nach Trennung von Kieselsäure im 250 ml-Kolben zur Marke. 10 ml dieser Lösung werden mit 2 ml 10%iger Schwefelsäure bis zur SO_3-Entwicklung eingedampft, der Rückstand wird durch Erwärmen in 20—30 ml Wasser gelöst. Zur Entfernung des Eisens elektrolysiert man in einem 200—300 ml-Becherglas mit 200—300 g Quecksilber als Kathode und einer Platindrahtspirale als Anode bei 1—2 Amp. Man prüft nach 15 min mit 1%iger $K_3Fe(CN)_6$-Lösung auf Fe^{++}-Ionen. Bei ihrer Abwesenheit wird noch 20 bis 30 min elektrolysiert, die Lösung abgehebert und das Quecksilber 2—3mal mit Wasser gespült. Man filtriert, neutralisiert mit Ammoniak (1:1) gegen Methylorange, überführt in einen 250 ml-Meßkolben, entnimmt einen aliquoten Teil von 1—5 ml in einen 50 ml-Meßkolben, gibt 25 ml Puffergemisch (3,4 g Na-Acetat und 1,8 ml Eisessig in 500 ml Wasser) und 1 ml 0,1%ige Aluminonlösung zu, verdünnt mit dem Puffergemisch bis zur Marke, mischt und photometriert. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Standardfarbskala. b) Bestimmung ohne Trennung von SiO_2. Man löst wie bei der Bestimmung von P_2O_5, der säureunlösliche Rückstand wird abfiltriert, mit Soda geschmolzen, mit Wasser ausgelaugt und mit dem Hauptfiltrat vereint. Der weitere Analysengang ist wie unter a). — *Für die Bestimmung von* P_2O_5 als Molybdänblau werden 2 Varianten beschrieben. a) Bestimmung nach Trennung von SiO_2. Man löst 1 g Einwaage, trennt SiO_2, verdünnt die Lösung im 250 ml-Kolben zur Marke, entnimmt 10 ml Lösung in einen 50 ml-Kolben, gibt 2 ml Eisen(III)-nitratlösung und 10 ml Wasser zu, neutralisiert mit Ammoniak (1:1) bis zur Bildung einer Trübung, versetzt mit 2 ml Salzsäure (315 ml Salzsäure in 685 ml Wasser) und 6 ml 20%iger Natriumsulfitlösung, rührt und erwärmt bis zum Sieden und zur Entfärbung der Lösung. Nach dem Abkühlen werden 6 ml derselben Salzsäure und aus einer Bürette unter Rühren 4 ml 5%ige Ammoniummolybdatlösung zugegeben. Die blaue Lösung wird im 50 ml-Meßkolben bis zur Marke verdünnt und photometriert. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Standardfarbskala. b) Bestimmung in Gegenwart von SiO_2. Man benetzt 1 g feinzerkleinerte Probe mit wenig Wasser, gibt 100 ml heißes Wasser zu und löst in 30 ml Salzsäure (1,19). Eine geringe Trübung stört die Bestimmung nicht. Die Lösung wird in einen 250 ml-Meßkolben übergeführt und weiter wie unter a) analysiert. Die Photocolorimetrierungen wurden in 25—35 ml-Küvetten aus Plexiglas durchgeführt unter Verwendung von gelbgrünem Lichtfilter bei der Bestimmung von Phosphor und hellblauem Filter bei den Bestimmungen von Aluminium und Mangan. A. Trofimow.

Zur Bestimmung des Goldes in Goldcyanidelektrolyten wird von E. M. Sudilovskaja[1] eine modifizierte jodometrische Methode vorgeschlagen, verbunden mit vorhergehender Behandlung des Elektrolyten mit Bromwasser in alkalischem Medium. — 10 ml Elektrolyt, mit einem Goldgehalt von etwa 5 g/Liter, werden in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 2 ml 10%iger Natronlauge und 100 ml gesättigtem Bromwasser 10 min auf dem Wasserbad erwärmt und danach 5 min gekocht. Man kühlt auf 70—80° C ab und gibt noch weitere 25 ml Bromwasser zu.

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1312 (1950) [Russisch]. Wissensch. Forsch.-Inst. für chemischen Maschinenbau.

Bei einem KCN-Gehalt von mehr als 25 g/Liter Elektrolyt werden beim zweiten mal 50 ml Bromwasser auf je 5 g/Liter KCN zugegeben. Die Flüssigkeit wird 10 min gekocht, danach mit n Salzsäure gegen Kongorotpapier neutralisiert und mit 0,1 –0,2 ml der Säure im Überschuß versetzt. Man kocht weitere 20 –30 min bis zum völligen Entweichen von Brom, kühlt ab, verdünnt mit Wasser auf 50 ml und überzeugt sich, daß die Lösung gegen Kongopapier noch sauer reagiert. Man gibt zur Lösung 0,1 g kristallisiertes Natriumfluorid und 15 ml 10%ige Kaliumjodidlösung, schließt den Kolben und titriert nach 10 min das freigewordene Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung in Gegenwart von Stärke. 1 ml 0,1 n Thiosulfatlösung entspricht 0,00986 g Gold. Der relative Fehler beträgt —2,2 bis +0,16%.

A. Trofimow.

Zur Bestimmung von Mangan und Chrom im Nickelelektrolyt verwenden L. B. Ginzburg und L. Ja. Livšic[1] die stark gefärbten Lösungen von MnO_4^- und $Cr_2O_7^{--}$ ohne vorherige Trennung der Komponenten. Die Empfindlichkeit der Chrombestimmung wird durch Überführung in den Diphenylcarbazid-Komplex wesentlich erhöht. — Man bringt in einen 250 ml-Kolben 25 ml Elektrolytlösung, gibt 6 ml Schwefelsäure (1:1) zu, verdampft bis zur Bildung von SO_3-Dämpfen und löst den Rückstand in 50 ml Wasser. Danach werden 1 ml Salpetersäure (1,4), 5 ml Phosphorsäure (1:1) und 5 ml 0,1 n Silbernitratlösung zugegeben. Man erwärmt auf 80° C, versetzt mit 15 ml 15%iger Ammoniumpersulfatlösung, kocht 5 min, kühlt ab, überführt in einen 100 ml-Meßkolben, verdünnt zur Marke und mißt im Photocolorimeter unter Verwendung des grünen Filters Nr. 54 (Durchlässigkeitsgebiet 520—560 mμ). Gleichzeitig wird ein Blindversuch mit gleichen Reagenzienmengen wie im Elektrolyten, jedoch ohne Mangan angesetzt. Zur Anfertigung der Eichkurven dienen Lösungen des Nickelelektrolyten (Katholyt oder Anolyt) mit bekanntem Mangangehalt. — Zur Bestimmung von Chrom versetzt man 20 ml der obigen oxydierten Lösung in einem 100 ml-Meßkolben mit 1,5 ml Schwefelsäure (1:9) und 0,5 ml Phosphorsäure (1:1), verdünnt mit Wasser auf etwa 75 ml und fügt 2 ml 1%ige Diphenylcarbazidlösung tropfenweise zu, wobei sich die Lösung infolge der Bildung der Komplexverbindung intensiv violett färbt. Man verdünnt mit Wasser bis zur Marke und colorimetriert nach 5 min unter Verwendung des Grünfilters Nr. 54. Zur Bestimmung von Chrom im Anolyt muß zuerst das Kupfer abgetrennt werden. Zu diesem Zweck wird die Probe nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure und Auflösen der schwefelsauren Salze mit 0,25 g aktiviertem Nickelpulver versetzt, 10 min gekocht und das ausgeschiedene Zementkupfer abfiltriert. Der weitere Analysengang ist wie oben beschrieben. Gleichzeitig wird ein Blindversuch ohne Chrom angesetzt. Der Chromgehalt wird aus einer Eichkurve ermittelt. Die Gesamtanalysendauer beträgt 1—1,5 Std und ist wesentlich kürzer als bei der visuellen Bestimmung von Chrom und Mangan aus getrennten Elektrolytlösungen.

A. Trofimow.

Zur Bestimmung geringer Mengen Wasserstoff in Kohlenwasserstoffgasen (Grubengasen) leitet M. M. Elinson[2] das Gas durch ein mit flüssiger Luft oder flüssigem Sauerstoff gekühltes Rohr, in welchem sich der Hauptteil des Methans, ferner die schweren Kohlenwasserstoffe, sowie Ar, Kr und Xe verflüssigen. Im Gasrest ist der Wasserstoff bis auf das zehnfache seines ursprünglichen Gehaltes angereichert und kann dann nach den üblichen Methoden bestimmt werden. Neben Wasserstoff enthält der Gasrest CH_4, O_2, N_2, CO, He und Ne. Vor Eintritt in das

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 918 (1950). [Russisch]. Staatl. Wiss. Forsch.-Inst. Buntmetalle.

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 939 (1950). [Russisch]. Akad. der Wiss. UdSSR, Inst. für Bergbau.

Kühlrohr wird das Gas durch Lauge von CO_2 befreit und dann mit KOH und P_2O_5 getrocknet. Das kondensierte Methan kann erneut verdampft werden, wobei man reines Methan erhält. Die Anreicherung ist am wirksamsten, wenn das Gasgemisch einen hohen Anteil kondensierbarer Komponenten enthält. Die Vorrichtung kann auch zur Gewinnung von reinem Methan aus Gasgemischen dienen. A. Trofimow.

Ein neues Differential-Refraktometer zur Betriebskontrolle in der Petroleumraffinerie beschreiben E. C. Miller, F. W. Crawford und B. J. Simmons[1]. Abb. 1 gibt schematisch den Aufbau wieder. Das durch Linsen parallel gerichtete Licht durchsetzt die beiden prismatischen Refraktometerküvetten C_1 und C_2 und wird von einem Spiegel M auf die Differential-Photozelle R_1 und R_2 reflektiert. Der Differenz-Photostrom steuert einen Verstärker und dieser wiederum einen Motor, der den Spiegel über einen Exzenter bewegt. Befindet sich in beiden Küvetten die gleiche Substanz, so zeigt das automatisch aufschreibende Anzeigeinstrument Null an. Je nach dem Grad der Verunreinigung der Probe und der damit verbundenen Änderung des Brechungsindexes ändert sich die Kompensation. Zur Erhöhung der Meßgenauigkeit sitzen beide Refraktometerküvetten (aus V2A Stahl hergestellt und mit Quarzfenster versehen) in einem Thermostaten, in dem gleichzeitig der Druckausgleicher für Probe- bzw. Vergleichslösung eingebaut ist. Das ganze Gerät wird explosionssicher von einer auf Schienen leicht verschiebbaren Glocke abgeschlossen. Die Anzeigeeinrichtung steht im Kontrollraum und wird über eine Fernleitung angeschlossen, während das Refraktometer in einem wetterfesten Häuschen am Fuße der Fraktonierkolonne aufgebaut ist. Das beschriebene Gerät wurde zur laufenden Betriebskontrolle von n-Butan-Isobutangemischen verwendet. H. Pohl.

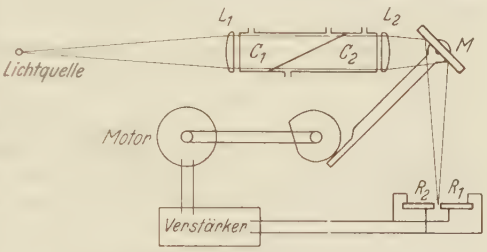


Abb. 1. Betriebskontrollgerät nach Miller u. Mitarb. Schematische Wiedergabe der optischen Einrichtung.

Den Cyanidgehalt im Waschwasser von Gasölcrackungsprodukten bestimmt M. Brooke[2] auf colorimetrischem Wege, ohne die Blausäure vorher abzudestillieren. Die Methode beruht darauf, daß der Palladium-α-Furildioximkomplex in wäßriger alkalischer Lösung von Cyanid-Ionen in den $[Pd(CN)_4]^{--}$-Komplex umgewandelt wird unter Demaskierung des α-Furildioxims, das mit Ni^{++} eine dem bekannten Nickeldimethylglyoxim ähnliche, aber noch in stärkerer Verdünnung auftretende rote Fällung bildet. Diese eignet sich nicht zur spektrophotometrischen und wegen ihrer mit steigendem Cyanidgehalt zunehmenden Teilchengröße auch nicht zur turbidimetrischen Messung, sondern wird am besten mit Standardproben bekannten KCN-Gehaltes verglichen.

Ausführung. Reagenslösung: Man löst 0,01 g α-Furildioxim in 25 ml 95%igem Äthylalkohol und fügt 0,3 ml 5%ige Palladiumchloridlösung hinzu, worauf der Pd-Komplex ausfällt. Man saugt ihn ab, wäscht mit Alkohol und löst ihn in 5%iger Kalilauge. Die Lösung ist nicht lange haltbar und muß deshalb täglich frisch hergestellt werden. Zur Untersuchung versetzt man 100 ml Abwasser, das nicht

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1087 (1952). Res. Div., Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Okla (USA).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 583 (1952). Phillips Oil Co., Sweeny, Tex. (USA).

weniger als 0,5 und nicht mehr als 3,0 mg CN^- im Liter enthalten darf, in einem Nessler-Rohr mit 5 ml Reagenslösung, schüttelt, gibt 3 ml gesättigte wäßrige Natriumacetatlösung und 0,5 ml 5%ige wäßrige Nickelnitratlösung hinzu und schüttelt wieder, worauf sich die Farbe fast augenblicklich entwickelt. Den Vergleich mit Standards aus verdünnten KCN-Lösungen muß man möglichst innerhalb von 10 Min vornehmen, weil die Proben danach schnell verblassen. Die (Misch-)Farbe wechselt von grün (0 mg CN^-/l; reines Ni^{++}) über lavendel (1,0 mg CN^-/l) nach rötlichgelb (3,0 mg CN^-/l). — Von anderen Anionen in Abwasser stört nur Sulfid durch Bildung von schwarzem NiS und muß darum vorher mit Cadmiumsulfat als CdS entfernt werden. Hydroxydfällungen der Kationen Al^{3+} und Fe^{3+} kann man durch Zusatz von Citronen- oder Weinsäure verhindern, am sichersten ist aber die Entfernung aller Schwermetalle durch einen Basenaustauscher. — Trübes Wasser muß durch Schütteln mit Fließpapierflocken geklärt werden. F. Neumann.

Zur schnellen Bestimmung der Gesamtaromaten in Schweröldestillaten vereinfachte A. T. Watson[1] das Verfahren von M. R. Lipkin, W. A. Hoffecker, C. C. Martin und R. E. Ledley[2], welches die starke Affinität von Silicagel für Aromaten benutzt. Die Adsorptionssäule (2,5 cm $\varnothing$, 92 cm Länge) enthält mit n-Heptan befeuchtetes Silicagel von 28—200 Maschen je Quadratzoll. Man löst 5 g Probe in 15 ml n-Heptan, bringt die Lösung auf die Säule und spült den Lösungsbecher mit 10 ml n-Heptan nach. Hierauf wird mit n-Heptan gewaschen, bis das reine Lösungsmittel abfließt.

Das Filtrat enthält nur die Nichtaromaten und wird im Vacuumtrockenschrank bei 50° C (10 mm Hg-Druck) in 4 Std vom Heptan befreit. Der Rückstand wird gewogen, er entspricht den gesättigten Kohlenwasserstoffen. Der in der Kolonne verbliebene Rest (Nichtkohlenwasserstoffe und n-Heptan-Unlösliches) gilt als aromatisch. Er kann nach Zugabe von Benzol mit Alkohol herausgewaschen und bestimmt werden; es genügt jedoch, die Aromaten als Differenz gegen 100 zu berechnen. — Das Verfahren ist anwendbar auf alle rohen oder gecrackten Destillate mit Siedebeginn oberhalb 500° F (= 260° C), in einfacher Form jedoch nicht auf Rückstände und Asphalt. Die Arbeitszeit je Probe und Person beträgt weniger als 1 Std, dazu kommen 5 Std Wartezeit. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 0,5 bis $\pm$ 1%.
W. Schmieden.

Der Nachweis und die Bestimmung von geringen Mengen entzündlicher Kohlenwasserstoffe in brennbarem Material wie Holz, Papier, Textilien (z. B. bei Verdacht von Brandstiftung) ist nach J. M. Macoun[3] wie folgt auszuführen: Man durchtränkt die gewogene Probe (etwa 100 g) in einer weithalsigen Kochflasche mit überschüssigem 95%igem Äthanol (100 g Jute erfordern 200 ml Äthanol), läßt mehrere Std, am besten über Nacht, stehen, fügt 3mal soviel Wasser als Alkohol zu, mischt gut und destilliert durch einen vertikalen Kühler mit geradem Abflußrohr in eine als Vorlage dienende 50 ml-Bürette. Nachdem 20 ml Destillat übergegangen sind, sammelt man nochmals 20 ml in einer zweiten Bürette. Die Destillationsgeschwindigkeit soll je nach Kohlenwasserstoffgehalt (höchstens 5—6%) 2—5 ml je min betragen. Nach der Destillation gießt man in jede Bürette 15 ml ($^1/_6$ gesättigte) Kaliumdichromatlösung und 2 ml Salzsäure (D 1,18), verschließt mit einem Gummistopfen, mischt gut, indem man die Bürette wiederholt umkehrt, läßt über Nacht stehen, mißt das Gesamtvolumen der oben angesammelten Kohlenwasser-

[1] Analyt. Chemistry **24**, 507 (1952); Humble Oil and Refining Co., Baytown, Texas (USA).

[2] Analyt. Chemistry **20**, 130 (1948).

[3] Analyst (London) **77**, 381 (1952). Customs Excise Lab., Nation. Res. Council, Ottawa (Canada).

stoffschicht, läßt die olivgrüne wäßrige Schicht ab und prüft die Entflammbarkeit von 1 Tropfen der organischen Schicht. Zur Identifizierung genügt meist die Bestimmung der Refraktion, des spez. Gewichts und des Siedepunktes. R. Lang.

Über die Schwefelbestimmung in festen Brennstoffen durch Verbrennung hatte J. Hamaker[1] ein Verfahren veröffentlicht, zu welchem J. H. Förch[2] einige Feststellungen trifft, da in jenem erhebliche Fehlerquellen sind. Beim Auskochen der unter Zuhilfenahme alkoholischer Methylrotlösung neutralisierten H_2O_2-Lösung können infolge Oxydation des Alkohols zu Aldehyd oder Essigsäure Fehler entstehen, die besonders bei Bestimmung kleiner Schwefelmengen die Analysenwerte stark beeinflussen. Es wird empfohlen, das Auskochen wegzulassen oder wäßrige Indicatorlösung zu verwenden. — Unterläßt man das Ausspülen des Verbrennungsrohrs zufolge Hamaker nach dem Versuch, so kann dies Fehler verursachen, da merkliche Mengen Schwefelsäure im Ende des Rohrs sich kondensieren können. Bei Verbrennung wasserstoffhaltiger Brennstoffe im Quarzrohr treten in der Vorlage Nebel auf, die nach Verf. nicht SO_3-Dämpfe, sondern Kieselsäurehydratnebel sind. Sie bilden sich nicht, wenn Graphit und ähnliche wasserstofffreie Stoffe verbrannt werden. — In einer Nachschrift bemerkt Hamaker hierzu, daß man statt Methylrot mit Vorteil den gegen Kohlensäure unempfindlichen Indicator Bromphenolblau verwenden und damit das Auskochen vermeiden kann. Das Ausspülen des Verbrennungsrohres ist überflüssig, wenn es im O_2-Strom auf 300—400° C erhitzt wird. Außer SiO_2-Hydratnebeln können auch SO_3-Nebel entstehen, so daß sich auf jeden Fall die Anwendung der früher angegebenen Glasfrittenwaschflaschen zum Zurückhalten der Nebel empfiehlt. W. Gottwald.

Insecticide. *Kleine Mengen Benzolhexachlorid* (1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan) bestimmen M. S. Schechter und I. Hornstein[3] colorimetrisch durch Reduktion zu Benzol, Nitrierung des Benzols zu m-Dinitrobenzol und Überführung der Nitroverbindung mit einem Keton und Alkali in eine rotviolette Verbindung (Janovsky-Reaktion[4]). 5 μg Isomerengemisch bzw. reine Gammaverbindung („Lindan") lassen sich bestimmen. Die Halogenkohlenwasserstoff-Insecticide, DDT, Methoxychlor, Aldrin, Dieldrin, Chlordan und Toxaphen stören so gut wie gar nicht und auch das unwirksame Dehydrochlorierungsprodukt des Benzolhexachlorids, 1, 2, 4-Trichlorbenzol, täuscht nur unwesentliche Mengen Benzolhexachlorid vor. Mechanische Verluste an Benzol lassen sich in engen Grenzen halten. Seine Nitrierung liefert unter den gewählten Bedingungen zwar nur etwa 85% m-Dinitrobenzol, doch sind die Werte reproduzierbar. Nicht alle im technischen Benzolhexachlorid vorkommenden Isomeren werden unter den Bedingungen des Verfahrens quantitativ entchlort. Verglichen mit reiner Gammaverbindung findet man im Durchschnitt 90% des Isomerengemisches wieder.

Zu der Probe im Kolben E (Abb. 1, S. 308) werden 10 ml Eisessig, 1 g granuliertes Zink (80 Maschen) und 2 g Malonsäure gegeben. Letztere dient zur Entwicklung eines stundenlangen gleichmäßigen Gasstromes. Die Schliffe der Apparatur werden mit 85%iger H_3PO_4 sorgfältig geschmiert. In die Nitriervorlage gibt man 5 ml Nitriergemisch (gleiche Raumteile HNO_3, D 1,49—1,50 und H_2SO_4, D 1,84), das Mantelrohr A füllt man zu einem Viertel mit Trichloräthylen und einer Spur gran. Zink. Das siedende Tri dient zur Trennung von Essigsäure und Benzol; die Kondensation der Tri-Dämpfe bewirkt ein (nicht abgebildeter) Tauchkühler („cold finger"). Man läßt auf der Heizplatte oder im Ölbad von 150° C mindestens 2½ Std

[1] Chem. Weekbl. **45**, 364 (1949); vgl. diese Z. **131**, 466 (1950).

[2] Chem. Weekbl. **49**, 42 (1953) (Holländisch).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 544 (1952). U. S. Dep. of Agric., Beltsville, Md., (USA).

[4] I. V. Janovsky, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 971 (1891).

kräftig sieden. Nach Fortnahme der Heizquelle nimmt man die Apparatur rasch auseinander und läßt die Nitriermischung zu 10 ml eiskaltem dest. Wasser in einen 250 ml-Scheidetrichter laufen. Man spült je dreimal mit insgesamt 50 ml kaltem Wasser, insgesamt 50 ml Äther und schließlich wieder mit 50 ml Wasser nach. Man läßt die Säure nach Schichtentrennung in einen zweiten 250 ml-Scheidetrichter ab, schüttelt sie mit 30 ml Äther aus und verwirft die wäßrige Schicht. Die Ätherlösungen in beiden Trichtern werden nacheinander mit 30 ml 2%iger Natronlauge, dann mit 30 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nun filtriert man den 1. Äther durch einen 2 cm-Wattepfropfen (im GOOCH-Tiegelvorstoß) in einen 250 ml-Schliff-ERLENMEYER, spült den 1. Trichter mit dem 2. Äther nach und filtriert diesen ebenfalls in den ERLENMEYER. Schließlich werden die Trichter und die Watte noch dreimal mit je 15 ml Äther gespült. Nach Zusatz einer Glasperle und eines Tropfens reinen Mineralöls (z. B. Nujol) wird der Äther auf dem Wasserbad bis auf wenige ml verjagt. Die letzten Reste werden durch Drehen des Kolbens in Horizontallage entfernt; das Mineralöl verhindert die Verflüchtigung des m-Dinitrobenzols. Zum Rückstand pipettiert man 10,0 ml Methyläthylketon (Kp 79—81° C), 1,0 ml 40%ige Kalilauge (470 g 85%iges KOH in Wasser auf 1 Liter), schüttelt mindestens 1 min kräftig, läßt die Färbung 20 min lang vor hellem Licht geschützt entwickeln und mißt dann *sofort* im Spektrophotometer bei 565 mμ. Vorteilhaft sind solche

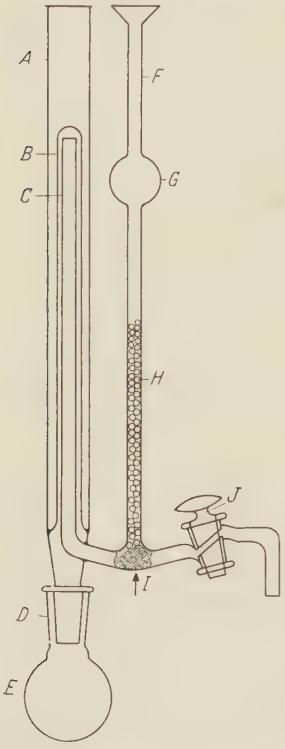


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung von Benzolhexachlorid nach SCHECHTER und HORNSTEIN. *A* Außenmantel 28 mm lichte Weite; *B* Glasrohr 16 mm lichte Weite; *C* Glasrohr 9 mm lichte Weite; *F* Nitrierrohr 9 mm lichte Weite; *G* Kugel von 20 mm Durchmesser, Mittelpunkt 11 cm vom Oberrand entfernt; *H* Glaskugeln von 3 mm Durchmesser, etwa 15 cm hoch eingefüllt; *I* Glaswollepfropfen; *J* Hahn mit 2 mm Bohrung, schräg.

Filterphotometer, bei denen der Lichtstrahl nur den oberen Teil der Proberöhren durchstreicht. In diesem Falle brauchen die Schichten nicht getrennt zu werden, wodurch sich die Stabilität der Färbung erhöht. Blindversuche sind unerläßlich. Das Zink ist vor Gebrauch gegebenenfalls mit Lösungsmitteln von Ölfilmen zu befreien. Für Lindan und für technisches Benzolhexachlorid müssen besondere Eichkurven angelegt werden, möglichst mit dem gleichen Typ Isomerengemisch, der zu untersuchen ist. Liegt das Material in flüchtigen Lösungsmitteln vor, so sind diese sehr vorsichtig, ohne Überhitzung und ohne Luftstrom zu entfernen. Bei Proben mit hochsiedenden Flüssigkeiten oder unlöslichem Inertmaterial nimmt man so viel Eisessig, daß nicht zu dicke Mischungen entstehen. Auf je 10 ml Essigsäure kommt 1 g Zn; auf die ersten 10 ml Essigsäure 2 g Malonsäure, auf jede weiteren 10 ml 0,5 g Malonsäure.

Die quantitative Isolierung organischer Insecticide aus pflanzlichen und tierischen Geweben ist eine ziemlich schwierige analytische Aufgabe. Ausgehend von einer von L. R. JONES und J. A. RIDDICK[1] für die Extraktion von *Dilan* beschriebenen

[1] Analyt. Chemistry **23**, 349 (1951); vgl. diese Z. **135**, 147 (1952).

Arbeitsweise fanden die gleichen Autoren[1], daß sich verschiedene wichtige Insecticide wie Parathion, Lindan, Methoxychlor, Dilan, Chlordan und DDT aus dem zunächst zur Extraktion verwendeten n-Hexan spezifisch mit Acetonitril extrahieren lassen, während die meisten Pflanzenstoffe, vor allem Wachse und Fette, im Hexan bleiben. Allenfalls von Carotin sind gewisse Störungen zu erwarten. Bei einem Vol.-Verhältnis Acetonitril : Hexan = 3:1 läßt sich die Mehrzahl der genannten Insecticide zu 94—98% in das Acetonitril überführen; nur bei Chlordan und DDT gelingt die Überführung bloß zu 78% bzw. 75%. Die Autoren geben ausführliche Vorschriften für die Isolierung der Insecticide aus Spritzrückständen, aus pflanzlichem und tierischem Gewebe, aus Butter und Milch, zunächst am Musterbeispiel des „*Dilan*", dann Modifikationen, die besonders bei Chlordan und DDT notwendig erscheinen. Sämtliche untersuchten Insecticide konnten aus 50 g-Proben der verschiedenen Substrate mit einem max. Fehler von ± 5% isoliert werden, wobei sich die Insecticidmengen zwischen 0,1 und 10 mg bewegten.

Man wäscht z. B. den Dilanrückstand (möglichst 1—6 mg) von den Pflanzen mit 300 ml und dann 2mal je 100 ml n-Hexan ab, filtriert die Hexanlösungen in einen 1 l-Rundkolben und engt auf 250 ml ein. In einem 500 ml-Scheidetrichter wird dann das n-Hexan 4mal mit je 100 ml Acetonitril durch kräftiges minutenlanges Schütteln extrahiert. Nach dem vierten Ausschütteln kann das Hexan verworfen werden; die 4 Acetonitrilfraktionen werden vereinigt. Manchmal muß die Reinigung noch weitergetrieben werden. Dazu werden die 400 ml Acetonitril mit 100 ml frischem Hexan ausgeschüttelt und dieses dann wieder mit 2mal je 25 ml frischem Acetonitril. Alle Acetonitrilanteile werden vereinigt und eingedampft. Acetonitrilreste stören nicht die Bestimmung von Dilan nach L. R. Jones und J. A. Riddick[2], die Bestimmung von Methoxychlor nach J. D. Fairing und H. P. Warrington[3], von Parathion nach P. R. Averell und M. V. Norris[4], von Lindan nach J. H. Fossum und J. A. Riddick[5]. Chlordan kann sogar direkt in Acetonitril nach J. S. Ard[6] bestimmt werden; es muß dagegen restlos entfernt werden für die Bestimmung des DDT nach E. L. Bailes und M. G. Payne[7], nach H. V. Clayborn[8] und nach H. A. Stiff und J. C. Castillo[9]. W. Fischer.

Die gravimetrische Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan in dem Gemisch seiner Isomeren gründen G. Dalma und E. T. Garzon[10] auf die unterschiedlichen Löslichkeiten der einzelnen Isomeren. Verf. benutzen hierzu eine erweiterte Löslichkeitstabelle nach R. E. Slade[11]. Die zu untersuchende Probe und ein Standard von bekanntem γ-Gehalt werden parallel behandelt. Man extrahiert zunächst mit Isopropylalkohol, der mit α-, β-, γ- und ε-Isomeren gesättigt ist, aber kein δ-Isomeres enthält. Dadurch werden das gesamte δ-Isomere und außerdem die organischen Verunreinigungen aus der Probe entfernt. Der Rückstand, welcher die

[1] Analyt. Chemistry **23**, 349 (1951); vgl. diese Z. **135**, 147 (1952).
[2] Analyt. Chemistry **24**, 569 (1952). Commercial Solvents Corp., Terre Haute, Ind. (USA).
[3] Advances Chem. Series **1**, 260 (1950).
[4] Analyt. Chemistry **20**, 753 (1948).
[5] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **40**, 357 (1951).
[6] Analyt. Chemistry **20**, 858 (1947).
[7] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 438 (1945).
[8] J. Assoc. off. agric. Chemists **29**, 330 (1949).
[9] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **19**, 51 (1947).
[10] An. Asoc. quím. argent. **38**, 164 (1950). Lab. Invest., Atanor Cia. National, Munro.
[11] Chem. and Ind. (London) **64**, 314 (1945).

Gesamtmenge an α-, β-, γ- und ε-Isomeren enthält, wird gewogen und dann mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Dabei geht das gesamte γ-Isomere mit kleinen Beimengungen von α-, β- und ε-Isomeren in Lösung. Die Menge der letzten ist in den Extrakten der Probe und des Standards gleich groß. Aus dem bekannten γ-Gehalt des Standards kann man leicht die γ-Menge in der Probe berechnen. — *Methode.* Die Herstellung eines mit α-, β-, γ, ε-Hexachlorcyclohexan gesättigten Isopropylalkohols erfolgte durch Auswaschen des δ-Isomeren mit Isopropylalkohol und Auflösen des auskristallisierten Rückstandes in reinem Isopropylalkohol und Filtration. — 10 g Substanz bzw. Standard werden mit 10 ml Isopropylalkohol unter Rückflußkühlung einige Minuten erhitzt, 10 min abgekühlt und verschlossen 1 Std bei 20° C sich selbst überlassen. Danach wird filtriert, 3mal mit 2 ml Isopropylalkohol nachgewaschen, getrocknet und gewogen. Anschließend erfolgt dieselbe Behandlung mit 15 ml reinem Tetrachlorkohlenstoff. — Der Fehler bei dieser Bestimmung beträgt höchstens 1%. Irmgard Schweitzer.

Als Verunreinigungen von *Parathion* oder „E 605" (p-Nitrophenyl-0,0-diäthylthiophosphat) kommen u. a. p-Nitrophenol und p-Nitrophenyl-0-S-diäthylthiophosphat, also das S-Äthyl-Isomere (hier kurz als Isoparathion bezeichnet) in Betracht. Die colorimetrische Bestimmung aller 3 Stoffe nebeneinander gelang J. C. Gage[1] auf folgende Weise. Das Gemisch wird in Toluol mit Zinkstaub und Benzoesäure reduziert, wobei in allen 3 Stoffen eine Aminogruppe aus der Nitrogruppe entsteht. p-Aminophenol und das reduzierte Isoparathion werden nacheinander extrahiert und mit o-Kresol in Gegenwart von Alkali zu Indophenolfarbstoff gekuppelt[2]. Das reduzierte Parathion bleibt bei diesen Operationen unangegriffen und kann als Azofarbstoff nach dem Verfahren von J. C. Gage[3] bestimmt werden. Die günstigsten Mengen sind für Parathion und p-Nitrophenol 1—5 μg, für Isoparathion 2—10 μg je ml Lösung. Am genauesten läßt sich der Parathionanteil bestimmen, während sich die beiden andern Komponenten gegenseitig etwas stören. Bei der Nitrophenolbestimmung wird nämlich auch etwas Isoparathion hydrolysiert und somit als Nitrophenol erfaßt. Man kann eine Korrektur von etwa 2% vornehmen. — Von weiteren Verbindungen, die im technischen Parathion vorkommen können, benehmen sich das O-Analoge (Para-Oxon oder Paroxon), das S-Phenyl-Isomere und das Bis-p-Nitrophenyl-äthyl-thiophosphat unter den Bedingungen der hier beschriebenen Methode wie Parathion. Sie werden also insgesamt als scheinbares Parathion miterfaßt.

Arbeitsvorschrift: A. Reduktion. Schwefelfreies Toluol muß zunächst in folgender Weise gereinigt werden. Man kocht es 20 min unter Rückfluß mit 2,5% Benzoesäure, 2,5% Zinkstaub und einer Spur Anilin. Nach Abkühlen wird filtriert und gut mit 0,5n Salzsäure gewaschen. In diesem Toluol, das noch genug Benzoesäure enthält, löst man die Probe, fügt auf je 20 ml Lösung 0,5 g Zinkstaub zu und kocht 20 min gelinde am Luftkühler. Man filtriert durch einen Wattepfropf in einen Scheidetrichter, wäscht das Zink mit wenigen ml Toluol, die ebenfalls durch die Watte gegeben werden. Das Filtrat wird 3 min mit 10 ml 0,5n Salzsäure, danach mit einigen ml Wasser ausgeschüttelt; die wäßrigen Schichten werden in einem Reagensglas vereinigt. B. p-Nitrophenol. Man fügt 1 ml 2%iger Lösung von o-Kresol in 0,2n Natronlauge und 2 ml NH_4OH (D 0,880) zum salzsauren Extrakt von Arbeitsgang A, gießt das Ganze nach 10 min zurück in den Scheidetrichter mit dem

[1] Analyst (London) **77**, 123 (1952). Imp. Chem. Ind. Ltd., Welwyn, Herts. (England).

[2] F. Fancutt und M. S. Twiselton, J. Soc. chem. Ind. **62**, 205 (1943).

[3] Analyst (London) **75**, 189 (1950); vgl. diese Z. **133**, 237 (1951).

Toluol, schüttelt 3 min, fügt 2 ml 20%ige Natronlauge zu und schüttelt wieder 1 min. Hierbei entsteht aus p-Nitrophenol ein blauer Farbstoff, der in der wäßrigen Schicht bleibt. Diese wird unter Nachwaschen quantitativ in einen 25 ml-Meßkolben gebracht, aufgefüllt und 30 min nach Zufügen der Natronlauge gegen eine Blindlösung bei 615 mμ photometriert. C. Isoparathion. Zu einem salzsauren Extrakt, der aus der ursprünglichen Toluollösung wie unter A erhalten wird, fügt man 1 ml 2%ige Lösung von o-Kresol in 0,2n Natronlauge und 2 ml 20%ige Natronlauge. Durch Hydrolyse des Isoparathions entsteht jetzt langsam der Indophenolfarbstoff. Nach 1 Std gießt man die blaue Lösung zum Toluol zurück, schüttelt 3 min, läßt die untere Schicht in einen 25 ml-Meßkolben ab, füllt auf und mißt wie unter B. Die Eichkurve wird mit reinem Isoparathion angelegt. D. Parathion. Die Toluolschicht enthält jetzt das aus den Operationen B und C unzersetzt hervorgegangene Reduktionsprodukt des Parathions. Es wird 3mal mit insgesamt 50 ml 0,5n Salzsäure extrahiert. Den Extrakt bringt man auf 50,0 ml; 10 ml davon werden mit 0,25%iger Natriumnitritlösung versetzt, nach 15 min mit 2 ml 1%iger Lösung von N-Sulfatoäthyl-m-toluidin und 4 ml 30%iger Natriumacetatlösung. Nach weiteren 15 min wird mit 0,5 ml konz. Salzsäure angesäuert, mit 5 ml Äthanol versetzt und mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Sind weniger als insgesamt 100 μg Parathion vorhanden, so werden die ganzen 50 ml Extrakt (s. o.) diazotiert und weiterverarbeitet, und zwar mit 5fachen Mengen aller Reagenzien. Die optische Dichte wird bei 510 mμ gegen eine Blindlösung gemessen und mit Hilfe einer Eichkurve ausgewertet. W. Fischer.

Zur Bestimmung von Chrom in Leder wenden P.-E. Wenger und D. Monnier[1] eine halbquantitative mikrochemische Schnellmethode an, in der nach Zerstörung der organischen Substanz das zu Chromat oxydierte Chrom(III) tropfenweise mit dem Reagens (Guajakharz- oder auch Diphenylcarbazidlösung) zusammengebracht wird, so daß eine eben erkennbare Färbung erzeugt wird. Man vergleicht dabei mit Standardlösungen bestimmten Gehalts. — *Arbeitsweise:* Aus 0,5 g feingeraspeltem Leder bereitet man in einem 100 ml Kolben mit 10–15 ml Oleum unter Rühren einen Brei, den man 15 min gut erwärmt und nach Abkühlen mit 10 ml konzentrierter Salpetersäure versetzt. Die in einen Porzellantiegel übertragene Mischung erwärmt man auf dem Sandbad bis zur völligen Verdampfung der Flüssigkeit, setzt dann die zum Ausspülen des Kolbens benützte verdünnte Schwefelsäure (2:1) zu und dampft wiederum zur Trockne. Die grünlich bis braune Masse nimmt man mit 100 ml Wasser auf und oxydiert die Chrom(III)-Lösung (eine leichte Trübung stört nicht) nach bekannten Methoden, z. B. mit Ammoniumpersulfat in Gegenwart von Silbernitrat, zu Chromat. In ein Mikroröhrchen von 8 cm Länge und 4 mm ⌀, das von unten her durch eine künstliche Lichtquelle durchleuchtet wird, bringt man eine genügende Menge des Reagenses (Guajakharz- bzw. Diphenylcarbazidlösung) sowie die weiteren nötigen Zusätze und Puffer[2]. Dazu setzt man tropfenweise die zu prüfende Lösung zu, bis eben bei Beobachtung von oben her durch die ganze Tiefe des Röhrchens eine Färbung erkennbar wird. Oft ist es auch vorzuziehen, als Endpunkt den Beginn der Niederschlagsbildung zu wählen oder das Verschwinden der Bodenfläche, so daß nur mehr die gleichmäßig nicht durchscheinende Oberfläche zu erkennen ist. Dasselbe Verfahren wendet man zum Vergleich mit bekannten Standardlösungen verschiedenen Gehalts an, bis man bei einem bestimmten Gehalt völlige Übereinstimmung im Erscheinungsbild erhalten hat. H. Zellner.

[1] Chim. analytique **34**, 63 (1952).

[2] Wenger, P.-E., D. Monnier und Y. Rusconi: Anal. chim. Acta **1**, 190 (1947); vgl. diese Z. **130**, 246 (1949/50).

Über den Nachweis und die Bestimmung der Gerbstoffe in Drogen verbreitet sich in einer ausführlichen Übersicht K. Herrmann[1]. Er stellt fest, daß bis heute der Begriff „Gerbstoff" nicht genau abgegrenzt ist und daß daher die qualitativen und quantitativen Untersuchungsmethoden nicht den sonst üblichen Anforderungen entsprechen. Zu den Gerbstoffen gehören verschiedene Stoffgruppen. Ihr Nachweis wird dadurch erschwert, daß in den Drogenauszügen Gemische mit sehr verschiedenen Naturstoffen vorliegen. Der Verfasser behandelt die Unterscheidungs-, Nachweis- und quantitativen Bestimmungsmethoden ausführlich, unter den letzten die Fällung mit Metall-(Eisen-)salzen, die Fällung mit organischen Verbindungen, die Adsorption mit Hautpulver, die Jodprobe, wobei die seit langem bekannte Methode von Löwenthal[2] noch immer eine wichtige Rolle spielt. H. Zellner.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Die Bestimmung von Thiosemicarbazid, insbesondere seiner Derivate *Conteben* und *Solvoteben* wurde von H. Wojahn[3] untersucht. Es zeigte sich hierbei, daß die für Thioharnstoffderivate kennzeichnende Hypojodittitration[4], in deren Verlauf der C=S-Schwefel als Sulfat abgespalten wird, ausführbar ist. Bei Conteben und Solvoteben, also aromatischen Thiosemicarbazonen, ist diese Abspaltung sichergestellt, bei aliphatischen Substitutionsprodukten des Thiosemicarbazids findet außerdem Oxydation der Hydrazingruppe statt. — *Conteben-Bestimmung in Tabletten.* Die gewogene Tablette (etwa 100 mg) wird mit 5 ml Wasser übergossen und leicht im Wasserbad erwärmt. Das Conteben löst sich nach Zugabe von 15 ml n NaOH-Lösung. Man versetzt nachher unter Umschwenken tropfenweise mit 25 ml 0,1 n Jodlösung. 15 min später ist die Reaktion beendet. Man säuert an und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung. 1 ml 0,1 n Jodlösung — 2,95 mg Conteben. 98 –99,5% des Contebens sind so neben Stärke und Talkum feststellbar. — *Solvoteben-Bestimmung.* Die handelsüblichen Präparate sind 10—20%ige Lösungen; sie enthalten das Diäthanolaminsalz des p-Carboxybenzalthiosemicarbazons. Das unter den Bedingungen der Hypojodittitration freiwerdende Diäthanolamin bindet gleichfalls Jod. Daher ist diese Base vorher abzutrennen. Die freie Säure ist in 3%iger Essigsäure nur schwer löslich (8,5 mg%). Ausführung: Man löst 0,2 g reines Solvoteben in 3 ml Wasser und versetzt mit 8 Tropfen 30%iger Essigsäure. Nach 10 min filtriert man durch ein glattes Filter, wäscht dreimal mit je 1 ml Wasser Glas und Filter nach, bringt dieses mit dem Niederschlag in den Fällungsbecher und löst in n Natronlauge. Man filtriert in einen 50 ml Meßkolben, wäscht mit Lauge nach und füllt mit ihr zur Marke auf. 20 ml dieser Lösung versetzt man tropfenweise mit 25 ml 0,1 n Jodlösung, säuert nach 5 min an und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung (1 ml = 4,0875 mg Solvoteben) zurück. 99% dieser Verbindung lassen sich so erfassen.

H. Freytag.

Für die Bestimmung der Senföle ist nach H. Wojahn[5] das von ihm bereits früher für andere Zwecke empfohlene Hypojoditverfahren geeignet[6]. Unter Ver-

[1] Pharmazie **7**, 320 (1952). Martin-Luther-Univ. Halle-Wittenberg.

[2] Diese Z. **5**, 838 (1866).

[3] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **285**, 245 (1952). Tuberkulose Forsch.-Inst., Borstel (Bad Oldesloe).

[4] H. Wojahn: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **284**, 243 (1951); vgl. diese Z. **136**, 464 (1952).

[5] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **91**, 326 (1952). Tub.-Forsch.-Inst., Borstel über Bad Oldesloe.

[6] Vgl. H. Wojahn, Arch. Pharmaz. **284**, 243 (1951); **285**, 245 (1952); vgl. diese Z. **136**, 464 (1952).

brauch von 8 Äquivalenten Jod wird der Schwefel in Allylisothiocyanat quantitativ zu Sulfat oxydiert. Vorteilhaft ist es, die Senföle zunächst durch Einwirkung von Ammoniak in Thioharnstoffe überzuführen. Mit Hilfe des Verfahrens kann der Gehalt an Allylsenföl auch in der Droge bestimmt werden, auch bei N-Allylthiourethan und Phenylthioharnstoff ist das Verfahren anwendbar. Für Rhodanide (p-Rhodanphenol) eignet sich die Hypojoditmethode nicht, da kein einheitliches Oxydationsprodukt entsteht. — *Bestimmung von Oleum sinapsis in der Droge.* 5 g Senfsamen werden in einem 300 ml Schliffkolben mit 100 ml Wasser übergossen und verschlossen 2 Std bei Raumtemperatur stehen gelassen. Hierauf versetzt man mit 30 ml Äthanol und destilliert mit Hilfe eines senkrecht absteigenden Schliff-Liebig-Kühlers in einen 100 ml-Meßkolben, in dem sich eine Mischung von 5 ml Wasser und 5 ml 20%igem Ammoniak befindet. Der Vorstoß muß in die Lösung eintauchen. Zuerst destilliert man mit kleiner, dann mit starker Flamme und unterbricht, sobald 80 ml überdestilliert sind. Auf den Kolben setzt man dann einen Trichter und erwärmt 10 min wenig, 20 min auf dem siedenden Wasserbad. Nach Auffüllen zur Marke kocht man, mit aufgesetztem Trichter und Ersatz des verdampften Wassers, in einem Enghalskolben 25 ml der Stammlösung zur vollständigen Vertreibung von Äthanol und Ammoniak. Nach Zugabe von 2,5—3,0 ml n Natronlauge setzt man langsam 10 ml 0,1 n Jodlösung zu, säuert nach 5 min an und titriert mit Thiosulfat zurück. 1 ml 0,1 n Jodlösung entsprechen 1,2375 mg Allylsenföl. Das Ergebnis mit 4 multipliziert gibt die in 5 g Droge enthaltene Senfölmenge an. Die Angaben über weitere Versuche sind der Originalarbeit zu entnehmen. H. Freytag.

Gewisse Mercaptoimidazole geben mit *Wismutjodid* eine rote Farbe, die sich nach R. A. McAllister[1] zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung eignet. Als Reagens verwendet man eine Lösung von 50 mg Wismutsulfat in 5 ml 10%iger Kaliumjodidlösung, die mit 1 ml n Schwefelsäure gemischt wird. Wenn man zu einem winzigen Kristall der Probe 1 Tropfen des Reagenses zugibt, entsteht mit *1-Methyl-2-mercaptoimidazol* ein roter mikrokristalliner Niederschlag und eine scharlachrote Farbe der Lösung, mit *4-Methyl-2-mercaptoimidazol* Orangefärbung, mit *2-Mercaptoimidazol* Rotfärbung (die letzten beiden nicht sehr empfindlich). 4-Aminomethyl-2-mercaptoimidazol ergibt keine Reaktion. Ebensowenig reagieren u. a. 2-Thiouracil und Derivate, Thioharnstoff, l-Cystin, Thiosemicarbazone, Lactose, Lactate, Sulfonamide. K. Hinsberg.

Über die colorimetrische Bestimmung von m-Aminophenol (MAP) in p-Aminosalicylsäure (PAS) und deren Natriumsalz berichten W. Seaman, J. T. Woods, W. B. Prescott und W. H. McComas jr.[2]. Sie haben die von M. Pesez[3] empfohlene Methode so modifiziert, daß nunmehr auch MAP-Mengen unter 1% in PAS ermittelt werden können.

Bestimmung in PAS. Zu 0,500 g PAS pipettiert man in einem 100 ml-Meßkolben 5 ml n Natronlauge und 5 ml dest. Wasser. Nach Auflösen verdünnt man auf etwa 80—85 ml, fügt rasch 10 ml 1 + 9 verdünnte Schwefelsäure zu, füllt schnell mit Wasser zur Marke auf und vermischt. 5 ml dieser Lösung pipettiert man in einen zweiten 100 ml-Meßkolben, der in ein Eisbad getaucht ist und 50 ml auf 0—5° C gekühltes Wasser enthält. Es ist von besonderer Bedeutung, daß die

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **4**, 311 (1952). Royal Samaritan Hospital, Glasgow.

[2] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **41**, 207 (1952). Amer. Cyanamid Comp., Bound Brook, N.J. (USA).

[3] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **31**, 918 (1949); vgl. diese Z. **132**, 463 (1951).

Probe möglichst kurze Zeit (höchstens 2—3 min) sich in Schwefelsäure befindet, um die Zersetzung von PAS zu MAP einzuschränken. Nun setzt man tunlichst rasch aus einer Mohrschen Pipette 2,50 ml 1%iger Natriumnitritlösung zu, beläßt genau 3 min ± 5 sec im Eisbad, gibt dann sofort 25 ml 10%ige Natriumcarbonatlösung zu und stellt für 15 min in ein Wasserbad von Raumtemperatur. Hierauf füllt man zur Marke auf und bestimmt innerhalb 1 Std die Absorption (Absorbancy) (A) der gelben Lösung bei 440 mμ in einer 1,0 cm-Küvette (Beckman-Modell DU-Spektrophotometer) gegen destilliertes Wasser als Bezugslösung. Es sind dann Prozent MAP = (A — 0,372)/0,84, worin 0,372 die Zersetzung von PAS zu MAP und andere Nebenreaktionen korrigiert, die zu zu hohen MAP-Werten führen würden. 0,84 ist die 1% MAP in PAS entsprechende Absorption, deren experimentelle Bestimmung genau beschrieben wird.

Bestimmung von MAP im Natriumsalz von PAS. 0,6895 g Natrium-p-aminosalicylatdihydrat löst man im 100 ml-Meßkolben in einigen Milliliter Wasser, versetzt mit 1,8 ml Natronlauge und verdünnt auf 80—85 ml. Hierauf wird wie im Falle der PAS verfahren. Prozent MAP = (A − 0,372) 1,16. — Abschließend berichten die Verf. kurz über eine andere von ihnen ausgearbeitete Methode, die auf der Oxydation von MAP durch Benzoylperoxyd[1] und Photometrierung der in Gegenwart von PAS entstehenden Braunfärbung beruht. Bei Gehalten unter 1% MAP zeigten die so erhaltenen Werte eine Standardabweichung von ± 0,025%. Die Färbung rührt aber nicht von MAP allein her, sondern auch von PAS; außerdem sind daran andere Umsetzungen beteiligt. H. Freytag.

Zur Bestimmung von m-Aminophenol (MAP) in p-aminosalicylsaurem Natrium beschreibt J. Faschalek[2] eine colorimetrische Methode[3], die darauf beruht, daß man MAP aus schwach sodaalkalischer Lösung mit Äther extrahiert und dann mit diazotierter Sulfanilsäure zu einem Farbstoff kuppelt. Das Verfahren erlaubt es, MAP bis zu einem Gehalt von 0,001% nachzuweisen[4]. H. Sperlich.

Ein colorimetrisches Bestimmungsverfahren von Streptomycin und Dehydrostreptomycin, das F. Monastero[5] vorschlägt, beruht auf der Farbreaktion der Streptidinkomponente mit dem Guanidinreagens von M. X. Sullivan und P. Hilmer[6]. — Reagens: Man mischt täglich frisch gleiche Teile 10%iger Lösungen von Nitroprussidnatrium, $K_3Fe(CN)_6$ und NaOH und verdünnt die gelbgrün gewordene Mischung nach 15 min langem Stehen im Volumverhältnis 1:100. — Werden 10 ml wäßriger Lösung mit 200—1000 μg Streptomycin oder Dehydrostreptomycin mit 10 ml Reagens versetzt, so entsteht eine orangerote Farbe, die bei 490 mμ gemessen wird. Ein Blindversuch mit dem Reagens läuft mit. Als Standard dient umkristallisiertes Dehydrostreptomycinsulfat, von dem 1 mg = 0,8 mg reinem Streptomycin entspricht. Die Übereinstimmung mit andern Methoden ist gut. K. Hinsberg.

---

[1] K. H. Oberweger, D. E. Seymour u. D. Simmonite, Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **21**, 292 (1948).

[2] Pharmaz- Zentralhalle Deutschland **91**, 349 (1952), Farbenfabrik Wolfen, Kr. Bitterfeld.

[3] Vgl. auch Faschalek, J., u. A. Schubert: Pharmazie **7**, 13 (1952); vgl. diese Z. **138**, 229 (1953).

[4] Vgl. jedoch Kirschbaum, A.: Pharmac. Acta Helvetiae **27**, 26 (1951); vgl. diese Z. **138**, 230 (1953).

[5] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit., **41**, 322 (1952). Anal. Lab., Chas. Pfizer & Co., Inc., Brooklyn, NY.

[6] Methods in Medical Research **1**, 54 (1948).

Die Bestimmung geringer Alkaloidmengen wird von W. Poethke und H. Trabert[1] auf dem Wege angestrebt, daß man das Alkaloid mit einem geeigneten Fällungsmittel von nichtalkaloidischen Begleitstoffen trennt und das im Niederschlag gebundene Anion maßanalytisch bestimmt. Der Verbrauch des Anions an Maßflüssigkeit soll hoch sein, um eine große Empfindlichkeit der Bestimmung zu erreichen. In der vorliegenden Mitteilung wird vorerst über Modellversuche mit *8-Oxychinolin* berichtet. Die Fällung wurde mit *Kaliumjodowismutatlösung* (Dragendorffs Reagens) durchgeführt und der Jodgehalt des Niederschlages durch Titration mit Kaliumjodatlösung nach dem Jodcyanidverfahren von R. Lang[2] bestimmt. — *Ausführung.* Man löst das Oxin (1—30 mg) in 20 ml stark verdünnter (0,1—0,02 n) Schwefelsäure und fällt mit einer frisch bereiteten Reagenslösung, die erhalten wird, indem man 20 ml Wismutlösung (21 g Bismut. subnitr. DAB. 6 in 145 ml 25%iger Salpetersäure gelöst, mit Wasser zu 300 ml aufgefüllt und filtriert) mit 10 g Kaliumjodid versetzt, mit Wasser auf 100 ml ergänzt und filtriert. Nach 2—3 Std filtriert man durch einen Glasfiltertiegel[3], bringt den Niederschlag durch Nachspülen mit dem Filtrat in den Tiegel, wäscht 2mal mit je 3 ml Waschflüssigkeit (10 ml 0,5 n KJ-Lösung mit einigen mg $NaHSO_3$ oder Hydrazinsulfat versetzt und auf 500 ml aufgefüllt) löst dann in 20—40 ml 12,5%iger Salzsäure, versetzt die Lösung mit 5 ml Cyanid-Stärkelösung (0,5 n KCN- oder NaCN-Lösung mit 1%iger Stärkelösung zu 1000 ml aufgefüllt) und titriert mit 0,05 n KJO_3-Lösung langsam, bis die zunächst blau werdende Lösung gerade entfärbt wird. 1 ml 0,05 n KJO_3-Lösung entspricht 0,6048 mg Oxin. Der relative Fehler liegt bei Bestimmung von 5—30 mg Oxin unter 1%, bei kleineren Oxinmengen steigt er an. H. Freytag.

Für die Bestimmung von Coffein kann nach P. Hagedorn[4] das jodometrische Verfahren von C. Wallrabe[5] nur verwendet werden, wenn bei 0,05 g Einwaage ein Jodüberschuß von 70—150% vorhanden ist, bzw. die Konzentration des überschüssigen Jods in der Lösung 0,01—0,015 n beträgt. Unter diesen Bedingungen ergibt sich der theoretische Jodverbrauch. Das Verfahren ist auf Naturstoffe anwendbar. Höherer Jodüberschuß bewirkt ein allmähliches weiteres Ansteigen der Ergebnisse infolge Perjodidbildung oder Adsorption von Jod an den Coffeintetrajodidniederschlag. — Der Verfasser fand, daß man auch mit *Bromat-Bromid* an Stelle von Jod zu einem sehr brauchbaren Verfahren kommen kann, wenn auf mindestens 100%igen Bromüberschuß geachtet und eine Einwirkungszeit von 30—40 min eingehalten wird. Das Verfahren ist auch für *Arzneimittelgemische* brauchbar, dagegen dürften bei der Anwendung auf Naturstoffe wegen der höheren Aktivität des Broms Schwierigkeiten entstehen. Durch Brom wird Coffein zunächst vermutlich in das Tetrabromid übergeführt, das dann zu Trimethylharnsäureglykol hydrolysiert und schließlich in Hypocoffein (Apocoffein) übergeht. — Man löst ungefähr 0,05 g Coffein in 5 ml Wasser und versetzt mit 25 ml 0,1 n Bromid-Bromatlösung sowie mit 5 ml verdünnter Schwefelsäure. Nach halbstündigem Stehen fügt man 1 g Kaliumjodid zu und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung wie üblich zurück. — *Jodometrische Coffeinbestimmung in Coffea* o. Man versetzt 25 ml Lösung mit 20 ml 0,5%iger Salzsäure, schüttelt viermal mit je 10 ml Chloroform aus, filtriert den Extrakt durch Watte und spült alles zweimal mit je 10 ml Chloroform nach. Nach dem Eindampfen bis zum Verschwinden des Alkoholgeruches wird der

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **91**, 284 (1952).

[2] Z. anorg. allg. Chem. **122**, 332 (1922); vgl. diese Z. **67**, 42 (1925/26). — Medicus-Poethke, „Maßanalyse", 13. Aufl., S. 158, Dresden-Leipzig 1947.

[3] Im Original ist eine einfache Filtrationseinrichtung abgebildet und beschrieben.

[4] Dtsch. Apotheker-Ztg. **92**, 430 (1952). Firma Dr. Willmar Schwabe, Karlsruhe.

[5] Dtsch. Apotheker-Ztg. **46**, 341 (1931); vgl. diese Z. **92**, 55 (1933).

Rückstand mit 5 ml Äther und 5 ml verdünnter Schwefelsäure, der 20 ml Wasser zugesetzt wurden, aufgenommen, der Äther vertrieben und die wäßrige Lösung durch Watte filtriert. Man wäscht nach (2 × 10 ml Wasser), fügt 20 ml 0,1 n Jodlösung zu und füllt auf 100 ml mit Wasser auf. Die ersten durch Watte filtrierten 25 ml verwirft man und titriert in weiteren 50 ml mit Thiosulfatlösung.

H. Freytag.

Die Bestimmung von Codein in galenischen Produkten wird nach systematischen Beobachtungen von M. Pedinelli[1] infolge Veränderungen der Verbindung durch Erhitzen mit oxydierenden oder reduzierenden Stoffen ungenau. Zu ihnen gehören z. B. Wasserstoffperoxyd bzw. Glucose, Lactose und Sulfit. Einwirkungszeit und Temperatur sind hierbei von entscheidender Bedeutung. Betroffen wird insbesondere die colorimetrische Ermittlung. H. Freytag.

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in gepulverten Lobeliablättern benützen H. Vogt, K. Feldmann und H. H. Grandjean[2] die von H. Vogt angegebene Reineckat-Methode[3], bei welcher der Ammoniakfehler des DAB-Verfahrens vermieden wird. — *Ausführung.* 6 g gepulverte Lobeliablätter werden mit 60 g Äther und 3,5 g 10%igem Ammoniak 30 min unter Schütteln extrahiert. Nach dem Absetzenlassen wird die Ätherlösung durch Watte abgegossen und 40 g davon in einem gewogenen Kolben im Wasserbad bei 45° C auf 5 g eingedampft. (Bei Drogen, die sich schlecht absetzen, ist es empfehlenswert, den Äther nach Zusatz von 2—3 ml Wasser nochmals 5 min zu schütteln und durch erneute Filtration zu klären.) Dann werden 10 g stark verdünnte Salzsäure (4 g 0,1 n Salzsäure + 6 g Wasser) zugefügt, der Äther bei 45° C unter Absaugen mit einem Luftstrom völlig entfernt, die salzsaure Alkaloidlösung nach dem Erkalten nötigenfalls auf 10 g Gesamtgewicht ergänzt und filtriert. 7,5 g des Filtrates (= 3 g Droge) werden nun mit 5 ml 0,5%iger wäßriger Reineckesalzlösung gefällt, worauf man wie bei der Bestimmung von Atropin nach Vogt[3] weiterverfährt. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 8,43 mg Lobelin. Die Dauer einer Doppelbestimmung beträgt 2½—3 Std. H. Sperlich.

Zur Bestimmung von Strychnin und Chinin in pharmazeutischen Zubereitungen entwickelten W. H. Washburn und E. O. Krueger[4] folgendes Verfahren: Man entzieht den mit Alkali versetzten Proben Chinin und Strychnin durch Schütteln mit Chloroform, dampft den Extrakt ein und löst den Rückstand erneut in Chloroform. Dieser Chloroformextrakt dient zur Bestimmung *des Strychnins* durch *Ultrarotabsorption.* Die Bestimmung wird bei 0,5 mm Schichtdicke im Bereich von 2,8 bis 11,8 μ mit Hilfe eines Perkin-Elmer-Infrarotspektrometers durchgeführt. Da das Absorptionsmaximum des Strychnins bei 6,06 μ, das des Chinins bei 6,2 μ liegt, wird für die laufende Arbeit lediglich die Absorptionsbande des Strychnins bei 6,06 μ benutzt und die schwache, infolge der 20—60mal höheren Chininkonzentration nicht völlig vernachlässigbare Absorption des Chinins bei dieser Wellenlänge auf Grund der fluorometrisch durchgeführten Chininbestimmung kontrolliert. — Die *fluorometrische Bestimmung des Chinins* erfolgt in bekannter Weise mit Hilfe des Coleman-Fluorometers unter Verwendung von Chininhydrochloridlösungen als Vergleichssubstanz. Die von den Verfassern angegebene Kombination von Infrarotspektrometrie und Fluorometrie soll die bisher üblichen zeitraubenden oder un-

---

[1] Ann. chim. applicata **39**, 512 (1949). Lab. Bonavin & Negri, Bologna (Italien).

[2] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **91**, 113 (1952). Pharm. Inst., Univ. Kiel.

[3] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **90**, 1 (1951); vgl. diese Z. **134**, 398 (1951/52)

[4] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **40**, 291 (1951). Abbot Lab., North Chicago, Ill. (USA).

genauen chemischen Methoden bei der Untersuchung von Strychnin-Chinin-Zubereitungen ersetzen. Als Meßgenauigkeit wird ein Streubereich von ± 2,5% angegeben. W. SCHUHKNECHT.

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Strychnin und Brucin nebeneinander mißt man nach R. N. BHATTACHARYA und A. K. GANGULY[1] die optische Dichte einer Lösung des Gemisches bei 252 mμ und 262 mμ und berechnet daraus die Konzentration der Alkaloide nach folgenden Gleichungen:

$$E^{S}_{252} \cdot S + E^{B}_{252} \cdot B = e^{M}_{252}$$
$$E^{S}_{262} \cdot S + E^{B}_{262} \cdot B = e^{M}_{262}$$

Darin bedeuten E^{S}_{252}, E^{S}_{262} und E^{B}_{252}, E^{B}_{262} die Extinktionswerte einer Lösung von je 1% Strychnin und Brucin bei 1 cm Schichtdicke, S und B die gesuchten Konzentrationen von Strychnin und Brucin in g/100 ml und e^{M}_{252} und e^{M}_{262} die gemessenen optischen Dichten der Analysenlösung bei 1 cm Schichtdicke. Fehlergrenze: ± 1%. H. SPERLICH.

Die Bestimmung der Gesamtalkaloide im Extrakt der Brechnuß (Nux vomica) verglichen L. REVOL und G. NOUVEL[2] kritisch nach der Methode der Französischen Pharmakopoe von 1937 und der Schweizerischen von 1949 gegenüber dem des Codex von 1908. Danach erscheint die in dem letzten angegebene volumetrische Methode, die niemals Gegenstand ernsthafter Nachprüfungen war, als sehr exakt, während im Gegensatz dazu die Verfahren der Codices von 1937 und 1949 dies nicht sind. Sie haben außerdem den Nachteil, zeitraubend zu sein. Auf Grund ihrer vergleichenden Untersuchungen schlagen die Verf. folgende Arbeitsweise vor: 1 g des Brechnußextraktes rührt man in ein Gemisch von 5 ml verdünntem Ammoniak (Verdünnungsgrad nicht angegeben. D. Ref.) und 10 ml dest. Wasser ein, schüttelt 2 min, versetzt mit 60 ml Chloroform, schüttelt nochmals 10 min kräftig und fügt endlich 2 g Tragantgummi zu. Man schüttelt bis zur Auflösung und beläßt 5 min in Ruhe. 50 ml der Chloroformlösung filtriert man durch ein bedecktes Filter. Diese Lösung schüttelt man lange und kräftig nacheinander mit 25, 15 und 10 ml 3 Vol%iger Schwefelsäure. Die sauren Lösungen werden, vereint in einem zweiten Kolben, mit ungefähr 6 ml offizinellem Ammoniak alkalisiert. Hierauf extrahiert man mit je 25, 15 und 10 ml Chloroform und verjagt es aus den vereinigten Extrakten auf dem Wasserbad. Den Trockenrückstand löst man in 5 ml neutralem Alkohol und dampft wieder ein. Auf dem Wasserbade löst man nun den Rückstand in 10 ml 0,1 n Schwefelsäure, fügt etwa 10 ml destilliertes Wasser und 3 Tropfen Methylrotlösung zu. Der Säureüberschuß wird mit 0,1 n Lauge zurücktitriert (Verbrauch n ml). Der Gesamtalkaloidgehalt errechnet sich dann in Prozent aus (10 — n) · 4,368. Diese Arbeitsweise ist schnell, auf etwa 1% genau und hat sich an reinen Strychninlösungen und künstlichen Extrakten [*Strychnin- und Queckeextrakt* (*Hundszahn, Triticum repeus*)] bewährt. H. FREYTAG.

Zur Bestimmung kleiner Mengen von organischen Basen (*Methylhomatropin, Thiamin, Phenylpyramin, Dihydrocodein und Strychnin*) in Arzneipräparaten gibt R. H. ROBINSON[3] ein nephelometrisches Verfahren an, bei dem die Analysenlösung mit einem Überschuß an Kaliummercurijodidlösung (VALSERS Reagens) versetzt und die entstandene Trübung gemessen wird. Die Methode eignet sich für alle Stoffe, die mit diesem Reagens schwer lösliche Komplexe bilden und erreicht bei einfacher Ausführung eine Genauigkeit von ± 3%. H. SPERLICH.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **4**, 485 (1952). Bengal Immunity Res. Inst., Calcutta.
[2] Ann. pharmac. franç. **10**, 108 (1952). Faculté de Méd. et de Pharm. de Lyon.
[3] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **41**, 392 (1952). Control Dep., Malsbie Lab. Inc., Newark, NY. (USA).

Zum Nachweis von Khellin schlagen L. Strassberger und E. E. Vonesch[1] eine Farbreaktion vor, die auf der Umsetzung der Carbonylgruppe des Khellins mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin beruht. In KOH-haltigem Medium tritt eine rotviolette Färbung auf, die beständig und deren Intensität der Menge des vorhandenen Khellins in den Konzentrationsgrenzen 5—200 μg/10 ml proportional ist. Die Empfindlichkeit beträgt 0,5 μg je ml. — Man erhitzt 0,5—1 ml der zu untersuchenden Lösung mit 0,3 ml einer 0,5%igen 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung in 1,5n Salzsäure 30 min lang im kochenden Wasserbad, kühlt und versetzt mit 0,5 ml 30%iger KOH-Lösung und 1—2 ml Äthanol. Nach kurzem Wiedererwärmen bis zur maximalen Farbentwicklung kühlt man, verdünnt mit 50%igem Äthanol auf 10 ml und mißt die Farbe im Photocolorimeter gegen eine Blindlösung der Reagenzien.

Irmgard Schweitzer.

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Proflavin (2,8-Diaminoacridinsulfat) arbeiteten W. H. C. Shaw und G. Wilkinson[2] eine colorimetrische Methode aus. Das Verfahren beruht darauf, daß Proflavin mit salpetriger Säure in die Chinoniminform des 2-Aminoacridyldiazoniumchlorids übergeht. Diese kuppelt in saurer Lösung mit N-(l-naphthyl)-äthylendiamindihydrochlorid zu einem beständigen purpurroten Farbstoff. Das Beersche Gesetz gilt für Mengen bis zu 300 μg/100 ml. Die Methode kann ohne Änderung auch zur Bestimmung von Euflavin und Acriflavin verwendet werden. — *Arbeitsweise:* Die wäßrige Lösung der Probe (enthaltend bis zu 300 μg Proflavinsulfat) wird in einen 100 ml-Meßkolben gegeben und nach Zusatz von 5 ml 0,1 n Salzsäure mit Wasser auf 50 ml ergänzt. Man kühlt auf 10° $\pm$ 2° C ab, fügt 1,0 ml 0,01 n $NaNO_2$-Lösung hinzu, mischt sorgfältig und hält 40 min in einem Kühlbad auf 10° $\pm$ 2° C (Lichtausschluß). Die folgenden Operationen (bis zur Kupplung) sind in gedämpftem Licht durchzuführen. Nach 40 min nimmt man den Überschuß an salpetriger Säure durch Zugabe von 1 ml 0,5%iger Amidosulfonsäure- oder Ammoniumsulfamatlösung weg, mischt gründlich und läßt 1 min stehen. Dann versetzt man mit 2,0 ml einer 0,1%igen Lösung von N-(l-naphthyl)-äthylendiaminhydrochlorid, mischt wieder und läßt 5 min stehen. Nach Zugabe von 5,0 ml 0,1 n Salzsäure füllt man mit Wasser auf 100 ml auf. Auf die gleiche Art wird eine Lösung ohne Verwendung der Probe bereitet. Man mißt die optische Dichte der Farbstofflösung gegen die Blindprobe unter Verwendung eines geeigneten Filters (z. B. Ilford 605, Absorptionskurve im Original) und entnimmt den Gehalt an Proflavin einer Eichkurve.

Sperlich.

---

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Eine Zerkleinerungsvorrichtung für biologische Materialien wird von A. Lazarow und R. A. Portis[3] beschrieben. Das für histochemische Arbeiten gedachte Gerät (Abb. 1) besteht aus einem konisch zugespitzten Glasgefäß D mit Normalschliff E, in das ein Kolben A von 8 mm Stärke mit kreuzförmigem Griff und verbreiterter konischer Spitze B (10 mm Durchmesser) mit der Spitze eingeschliffen ist. Wenige Milligramme des Gewebes werden mit 50 μl Flüssigkeit in die Spitze des Gefäßes gebracht und durch Drehen des Kolbens zerrieben. Durch Zentri-

[1] An. Asoc. quím. argent. **40**, 203 (1952).

[2] Analyst (London) **77**, 127 (1952). Imp. Chem. Ind. Ltd., Hexagon House, Blackley, Manchester.

[3] J. Lab. clin. Med. **38**, 773 (1951). Western Reserve Univ., School of Med., Cleveland, Ohio.

fugieren kann anschließend die Lösung von festen Zellfragmenten getrennt werden, wobei 90% der Flüssigkeit zu gewinnen sind. — Wird in den Schliff ein Rückflußkühler gesetzt, so kann das Gefäß zur Extraktion bei höherer Temperatur verwandt werden. Soll das Zerreiben unter Luftabschluß erfolgen, so wird das Gefäß mit einem durchbohrten, seitlich aufgeschlitzten Gummistopfen verschlossen, durch den der Kolben geführt ist. Zur völligen Dichtung wird noch eine Kunststoffolie umgelegt, die Kolben, Gummistopfen und Gefäßrand fest umschließt. W. GEILMANN.

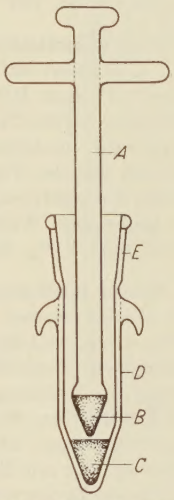


Abb. 1. Vorrichtung zum Homogenisieren nach LAZAROW und PORTIS.

Auf eine Fehlerquelle bei der Mikrobestimmung von Kalium in biologischen Flüssigkeiten als Kaliumnatriumkobaltnitrat machen P. CRISTOL und M. CARON[1] aufmerksam. Sie besteht darin, daß der Niederschlag bei höherer Raumtemperatur bereits merklich löslich ist. Wenn man also nach dem Verfahren von A. LEULIER, L. VELLUZ und H. GRIFFON[2] die zu prüfende Serumflüssigkeit in 15 ml 1%iger Essigsäure mit einer 20%igen Lösung von Natriumkobaltnitrit und 10 ml Wasser ausfällen will, so läßt man die Lösung zur Vervollständigung der Fällung 20 Std bei 5° C im Kühlschrank stehen. H. ZELLNER.

Über die Abtrennung von Beryllium aus biologischem Material haben T. Y. TORIBARA und P. S. CHEN jr.[3] eine eingehende analytische Studie angestellt. Zur Kontrolle verwenden sie Mengen von weniger als 10^{-10} g des radioaktiven Isotops ^{7}Be und finden, daß selbst diese minimalen Mengen, die sich jeder chemischen oder spektrographischen Methode entziehen, durch Extraktion mit Acetylaceton und Benzol wiedergefunden werden. Aluminium begleitet das Beryllium, eine Trennung ist nicht notwendig, wenn die Morinmethode verwendet wird. Bei der Veraschung entstehen keine Verluste. Von *Harn* rauchen sie 250 ml unter Zusatz von 25 ml konzentrierter Schwefelsäure ab, oxydieren die organische Substanz durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure und wenig Schwefelsäure, nehmen mit Wasser auf und befreien die trübe wäßrige Lösung durch Zentrifugieren von Calciumsulfat. Die überstehende klare Lösung und Waschwässer werden an einer Quecksilberkathode der Elektrolyse bei 2 Amp ½ Std lang unterworfen (Stromdichte 0,33 Amp/cm²), wobei die störenden Kationen entfernt werden. Die Lösung (40—45 ml) wird mit Eisessig und konz. Ammoniak auf p_H 4,5 gebracht und quantitativ in einem Scheidetrichter mit 4 ml Acetylaceton 5 min gerührt. Dann gibt man 20 ml Benzol zu, rührt 15 min, entfernt die Benzollösung, nachdem man den p_H-Wert der wäßrigen Schicht, wenn nötig, durch Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak wieder auf 4—4,5 gebracht hat. Die Extraktion wird wiederholt und der Benzolextrakt mit 5 n Salzsäure extrahiert. Das Beryllium ist jetzt ganz in der Säureschicht. Diese wird vollkommen in einer Platinschale eingedampft, mit einigen Tropfen Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand in 0,5 ml konzentrierter Salzsäure aufgenommen. — *Knochenaschen* werden in 150 ml Wasser und 9 ml konzentrierter Schwefelsäure aufgekocht, auf einer Nutsche abgesaugt, ausgewaschen, mit Ammoniak auf p_H 5,8—6 eingestellt und der entstehende Niederschlag durch Zentrifugieren gewonnen. Man löst ihn

[1] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **34**, 228 (1952). Med. Fak. Montpellier (Frankreich).
[2] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **10**, 891, 1238 (1928); vgl. diese Z. **87**, 40 (1932).
[3] Analyt. Chemistry **24**, 539 (1952). Univ. Rochester, N. Y. (USA).

in heißer verdünnter Salzsäure, gibt 5 ml konzentrierte Schwefelsäure zu und erhitzt bis zum Erscheinen von Säuredämpfen. Nach dem Abkühlen löst man in destilliertem Wasser und verfährt weiter wie oben. Organe und Gewebe werden wie üblich naß verascht. Eine Nachprüfung der Glühtemperaturen ergab, daß im Muffelofen bei 750° C keine Verluste eintreten. K. Hinsberg.

Zur quantitativen Kohlenoxydbestimmung im Blut benutzen P. Seifert und L. Schmieder[1] die Methode von Gettler und Freimuth[2] unter Verwendung einer 0,5%igen $PdCl_2$-Lösung in verdünnter Salzsäure. Das aus dem Blut mit Hilfe von $K_3[Fe(CN)_6]$, Saponinlösung und Milchsäure in Freiheit gesetzte Kohlenoxyd wird, nachdem es durch Bleiacetatlösung geleitet ist, an einem Testpapier, welches mit der Palladium(II)-chloridlösung getränkt ist, vorbeigeleitet. Aus der Größe des auftretenden schwarzen Fleckens ist der Kohlenoxydgehalt bestimmbar. Es lassen sich Werte weit unter 1% gut ermitteln. Bei Nichtrauchern wird im Mittel 0,5—1,0%, bei Rauchern 6% CO-Hgb gefunden. K. Hinsberg.

Bei der Bestimmung von Penicillin mit der Plattenmethode durch Staphylococcus aureus ergeben sich nach C. R. Bond[3] in Gegenwart von Zucker erhebliche Differenzen, weil der Zonendurchmesser mit steigendem Zuckergehalt, aber gleichbleibendem Penicillingehalt ansteigt. Die größten Unterschiede bewirkt Rohrzucker, bei welchem der Zonendurchmesser bei 0,4% Zuckergehalt um 12% steigt, bei Dextrose um 8%, während Lactose fast ohne Einfluß ist. Man muß daher den Kontrollösungen dieselbe Zuckermenge zusetzen, um zuverlässige Resultate zu erhalten oder mit Hilfe einer Eichkurve den Penicillinwert reduzieren. An und für sich ist ein Zuckerzusatz erwünscht, weil dann die Ränder der Penicillinzonen schärfer sind, weil der Durchmesser größer wird und infolgedessen die Genauigkeit steigt. K. Hinsberg.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Vitamin A in Fischleberölen kann nach H. H. Bagnall und F. G. Stock[4] das Auftreten eines sogenannten „isosbestischen Punktes", d. h. eines Punktes konstanter Lichtabsorption in oxydierten Vitamin A-Lösungen benutzt werden. Übergeht nämlich Vitamin A bei seiner Oxydation mit Luftsauerstoff in das Vitamin A-epoxyd, so nimmt die Extinktion im Bereich des Absorptionsmaximums (328 mμ) ab, an der kurzwelligen Seite der Extinktionskurve dagegen zu und bei 290 mμ bleibt die Extinktion konstant. Mißt man demnach die Absorption eines Fischleberöls (gelöst in Cyclohexan) bei 290 mμ, so kann der Gehalt an Vitamin A unabhängig von seinem Oxydationsgrad ermittelt werden, wenn nur der Umrechnungsfaktor der Extinktion in Internationale Einheiten einmal an einem nicht oxydierten Fischleberöl festgestellt worden ist. Die Verf. bestimmten diesen Faktor zu ungefähr 3000. Man findet also die Vitamin A-Menge in Internationalen Einheiten $= E\,\frac{1\%}{1\,\mathrm{cm}}$ bei 290 mμ $\times$ 3000. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wird an einer Anzahl von Beispielen dargetan. W. Gottwald.

[1] Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **41**, 435 (1952). Inst. gerichtl. Medizin, Univ. Heidelberg.

[2] Amer. J. clin. Pathol. **13**, H. 9 (1943).

[3] Analyst (London) **77**, 118 (1952). Imp. Chem. Ind. Ltd., Manchester.

[4] Analyst (London) **77**, 396 (1952). City Anal. Lab., Birmingham (England).